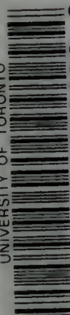
Abegg's Handbuch der

Anorganischen Chemie III. 2.



Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Priv.-Doz. Dr. E. Abel, Wien; Prof. Dr. F. B. Ahrens, Breslau; Prof. Dr. E. Baur, Braunschweig; (Prof. Dr. G. Bodländer†); Prof. Dr. J. v. Braun, Breslau; Prof. Dr. B. Brauner, Prag; Dr. O. Brill, London; Dr. J. F. Brislee, Liverpool; Dr. A. Chilesotti, Turin; Prof. Dr. E. Cohen, Utrecht; Dr. H. M. Dawson, Leeds; Prof. Dr. F. G. Donnan, Liverpool; Priv.-Doz. Dr. K. Drucker, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. H. Großmann, Berlin; Prof. Dr. W. Herz, Breslau; Prof. Dr. W. Hinrichsen, Berlin; General-Kontrolleur d. Reichsmünze Dr. C. Hoitsema, Utrecht; Dr. R. Jacoby, Berlin; Priv.-Doz. Dr. I. Koppel, Berlin; Prof. Dr. A. Kötz, Göttingen; Prof. Dr. H. Ley, Leipzig; Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden; Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin; Priv.-Doz. Dr. Julius Meyer, Breslau; Prof. Dr. R. J. Meyer, Berlin; Prof. Dr. A. Miolati, Turin; Dr. M. Mugdan, Nürnberg; Prof. Dr. Erich Müller, Stuttgart; Prof. Dr. W. Palmaer, Stockholm; Dr. H. Pick, Breslau; Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart; Prof. Dr. A. Rosenheim, Berlin; Dr. G. Rudorf, London; Priv.-Doz. Dr. F. Ruß, Wien; Prof. Dr. A. Sachs, Breslau; Priv.-Doz. Dr. O. Sackur, Breslau; Dr. R. Schaller, Jena; Prof. Dr. R. Schenck, Aachen; Prof. F. Wald, Prag; Prof. Dr. P. Walden, Riga; Prof. Dr. J. Walker, Edinburgh; Priv.-Doz. Dr. F. Weigert, Berlin; Dr. H. Wohlwill, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg
etatsm. Professor an der Technischen Hochschule und a. o. Professor a. d. Universität zu Breslau

und

Dr. Fr. Auerbach
ständ. Mitarbeiter am Kaiserlichen Gesundheitsamt

Dritter Band
Zweite Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1909.

Die

Elemente der vierten Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Dritter Band

Zweite Abteilung

Mit 64 Figuren

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1909.

Vorwort zur 4. Gruppe, Band III, 2.

Mit dem vorliegenden Band wird die Reihe der fünf ersten Gruppen des periodischen Systems vollständig.

Die Eigenart dieser Gruppe hat es bedingt, daß innerhalb jedes Elements die Disposition, wie sie für die positiveren Elemente der früheren Gruppen durchgeführt wurde, namentlich beim Kohlenstoff, durch eine individuellere ersetzt werden mußte. Mit Hilfe des systematischen und des alphabetischen Inhaltsverzeichnisses wird man trotzdem die Orientierung nicht schwierig finden.

Aus den in der Gruppenübersicht näher dargelegten Gründen ist hier auch von einer Einteilung der Elemente nach Haupt- und Nebengruppe abgesehen worden, sondern sie sind zur Vermeidung einer Willkür lediglich in der Reihenfolge der aufsteigenden Atomgewichte angeordnet. Aus äußerlichen Gründen konnten die Abschnitte über die kolloiden Stoffe nicht hinter jedem Element angereiht werden, und sind daher, außer demjenigen des Kohlenstoffs, der bei seinem Element steht, am Ende des Bandes zusammengestellt worden.

Das in diese Gruppe gehörige Element Cerium ist wegen seiner nahen Beziehungen zu den seltenen Erden bereits bei diesen in der 3. Gruppe, Band III, 1, abgehandelt worden.

Herr Dr. Pick hat sich an der redaktionellen Arbeit mit großer Hingabe beteiligt und vor allem den Artikel „Blei“ gänzlich umgearbeitet und vervollständigt; sein ursprünglicher Verfasser war infolge schwerer Erkrankung nicht mehr in der Lage, ihn der dringend erforderlichen Neubearbeitung zu unterziehen, nachdem er ihn bereits vor vielen Jahren abgeschlossen hatte, als die zeitliche Disposition des Erscheinens der Bände sich noch nicht absehen ließ.

Als nächste Bände sind die Gruppen 6 und 7 gleichzeitig in Angriff genommen.

Breslau, Juni 1909.

R. Abegg.

Inhalt.

Übersicht über die Elemente der 4. Gruppe.

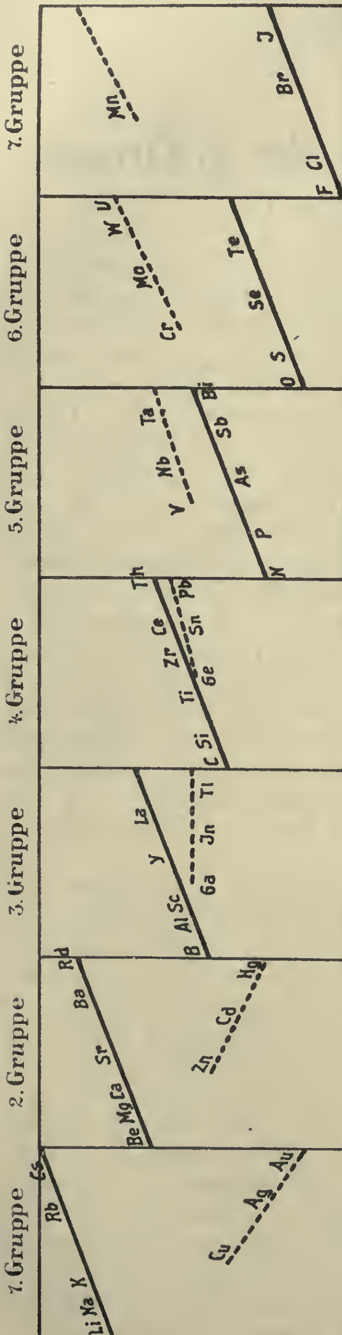
C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce, Pb, Th.

Die 4. Gruppe teilt sich in ihren höheren Gliedern einigermaßen deutlich in die Untergruppen a) Ge, Sn, Pb und b) Ti, Zr, Ce, Th. Obwohl die Abstufung der Polarität hier schwierig exakt festzustellen ist, läßt sich doch für beide Untergruppen zweifellos erkennen, daß die positive Polarität mit dem Atomgewicht steigt: die Fähigkeit zur Salz- und in den Salzen zur Kationenbildung wächst von Ti zu Th und ebenso von Ge zu Pb. Für C und Si ist dieselbe Abstufung in den Bildungswärmen $(C, O_2) = 94{,}3$ Cal und $(Si, O_2) = 179{,}6$ Cal, sowie $(C, Cl_4) = 75{,}7$ Cal und $(Si, Cl_4) = 128{,}1$ Cal oder $(C, S_2) = -19{,}0$ Cal und $(Si, S_2) = +10{,}4$ Cal ausgeprägt, wie sie sich auch in der Reihenfolge ihrer Verbrennung in der Bessemerbirne zeigt. Hierdurch tritt die 4. Gruppe in einen Gegensatz zu den Anfangsgruppen des Systems, in denen die Nebengruppe mit steigendem Atomgewicht negativer wird. Nennen wir Hauptgruppe diejenige, die als Fortsetzung der beiden Anfangsglieder aufzufassen ist, so sind die Elemente der 3. Horizontalreihe und ihre Homologen bis zur 3. Gruppe Mitglieder der Hauptgruppen, von der 5. bis 7. Gruppe aber bilden sie die Nebengruppe, während hier die Mitglieder der geraden Horizontalreihen die Hauptgruppe weiterführen. Folglich entspricht es nur dem Kontinuitätsprinzip, wenn die 4. Gruppe des Systems in dieser Hinsicht eine vermittelnde Stellung einnimmt, d. h. die beiden Anfangsglieder C, Si in mancher Hinsicht mehr zur Untergruppe a), in andrer zu b) hinneigen.

Mendelejew und seine Anhänger erkennen dagegen keine Haupt- und Nebengruppen an, sondern sie teilen jede Gruppe in zwei Untergruppen. Zu den einen, der „negativeren" Untergruppen zählt Mendelejew die „typischen" Elemente der 1. (d. i. den H) und der 2. Horizontalreihe und die Elemente der ebenfalls kleinen Periode der 3. Reihe, ferner die Elemente der „unpaaren" Reihen 5. 7. 11. Zu den anderen, den „positiveren" Untergruppen zählt er die Elemente der „paaren" Reihen 4. 6. 8. 10. 12. Diese beiderlei Untergruppen unterscheiden sich voneinander dadurch, daß nur die Elemente der „negativeren" flüchtige Wasserstoffverbindungen geben, in denen der Wasserstoff positiver ist als das andere Element und ferner, daß sie mit Alkylen, C_6H_5 usw. metallorganische Verbindungen liefern. Die H-Verbindungen der Elemente der „paaren" Reihen sind ganz anderer Art und der Wasserstoff ist in denselben negativ. Die Tatsache, daß sie keine metallorganischen Verbindungen liefern, können wir uns bisher nicht erklären. L. Meyer erkennt den Unterschied der Elemente der paaren von denen der unpaaren Reihen ausdrücklich nicht an.

Daraus ergibt sich ein Unterschied des mit Rücksicht auf die Elemente der 4. Gruppe von den genannten Forschern eingenommenen Standpunktes, der sich wie folgt äußert:

Mendelejew: negativere: C, Si, Ge, Sn, Pb;
positivere: Ti, Zr, Ce, Th.



Außer dieser läßt Mendelejew noch eine andere Gruppenteilung zu; in die eine Untergruppe kommen die links von den Zahlen stehenden Elemente, in die andere die rechts stehenden, also C, Ti, Zr, Ce, Th und Si, Ge, Sn, Pb oder B, Sc, Y, La und Al, Ga, In, Tl, da er die Eigenschaften des Sc als die des Ekabors vorhergesagt hat. Dagegen verwarf er die Gruppierung C, Si, Ti etc. ganz entschieden, ebenso wie: Mg, Ca, Sr etc. und Al, Sc, Y etc.

L. Meyer:
Unterabteilung A: C, Si, Ti, Zr, (Ce), Th;
B: (Ge), Sn, Pb.

(Die eingeklammerten Elemente werden 1883 noch nicht angeführt.)

Was im einen, was im andern Sinn spricht, kann aus den folgenden meist qualitativen Vergleichen entnommen werden. Der Unterschied der beiden Untergruppen äußert sich auch darin, daß die eine (Ti, usw.) nur ungern anders als 4wertig, und dann anscheinend nur noch 3wertig (Ti, Ce) auftritt, die andere (Ge, Sn, Pb) außer 4wertig leicht auch 2wertig fungiert; hierin scheinen sich C und Si eher der ersteren (Ti) anzuschließen, doch kann die Existenz von CO auch im entgegengesetzten Sinne gedeutet werden.

Die geringe Differenzierung zwischen den Untergruppen in unserem Falle scheint nur ein Glied einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit zu sein, die sich graphisch folgendermaßen veranschaulichen läßt:

Die Linien sollen innerhalb jeder einzelnen Untergruppe die positive Polarität (Ordinate) als Funktion des Atomgewichts (Abszisse) darstellen. In Worten würde sich die Gesetzmäßigkeit so formulieren lassen, daß die punktiert gezeichnete Kurve der Nebengruppe in der 1. Gruppe am tiefsten anfängt und abfällt, in der 7. Gruppe am höchsten anfängt und ansteigt, die Kurven der Mittelgruppen sich bezüglich Anfang und Richtung fortschreitend dazwischen ordnen. Für die Hauptgruppen bleibt dagegen der Sinn der Abstufung durchweg ansteigend, und die Anfangs-

punkte sinken von der 1. zur 7. Gruppe, so daß sie anfangs weit oberhalb, am Ende des Systems weit unterhalb der Nebengruppen liegen.

Die 4. Gruppe ist anscheinend die erste, in der das Polaritätsgefälle in beiden Untergruppen gleichsinnig wird, und außerdem ordnen sich hier beide nach den Absolutwerten der Elemente so nahe ineinander ein, daß die beiden Anfangselemente beiden gleichgut zugerechnet werden können. Bei den folgenden Gruppen ist der Unterschied in der Polarität dann zunehmend ausgeprägter in dem Sinne, daß die Elemente der Hauptgruppe negativer als die der Nebengruppe sind.

Alle Elemente dieser Gruppe sind entsprechend ihrer Mittelstellung sowohl positiv wie negativ schwach elektroaffin und deshalb imstande sich amphoter zu betätigen, d. h. sowohl Basen wie Säuren zu bilden. Aus demselben Grunde sind sie zu mannigfaltiger gegenseitiger Bindung, d. h. zur Bildung verschiedener und komplizierter Elementarmolekeln befähigt, für die als Beleg die Existenz allotroper Modifikationen gelten kann. Die Tendenz, Normal- oder Kontravalenzen zu betätigen, ist hier annähernd gleich entwickelt. Auch die Fähigkeit zur Bildung kondensierter Säuren, die namentlich beim Si hervortritt, beruht wahrscheinlich auf der Fähigkeit, amphoter zu reagieren [1]).

Zur Zeit der ersten Aufstellung des periodischen Systems kannte man bereits außer den genau meßbaren Eigenschaften der Elemente, wie die Atomgewichte, die Molekulargewichte, die Wertigkeit und eine Anzahl physikalischer Eigenschaften, wie Mendelejew [2]) sagt: „noch eine Reihe sogenannter chemischer Eigenschaften, welche, obgleich sie bis jetzt nicht meßbar sind, von den Chemikern begriffen werden und zur Charakteristik der Elemente beitragen."

Wir wollen zunächst einige zahlenmäßig ausdrückbare Eigenschaften vergleichend zusammenstellen.

Unter I geben wir die Atomvolume der einfachen Stoffe, d. i. das von einem Grammatom des Elements eingenommene Volum in cm^3.

Unter II geben wir die Molekularvolumina der höheren Oxyde, RO_2, d. i. das von einem Mol eingenommene Volum in cm^3, wobei, wenn ein Oxyd in Modifikationen von verschiedener Dichte auftritt, der Stoff mit der größten Dichte als Grundlage genommen wird.

Unter III geben wir das Volum in cm^3, welches von einem Grammatom (16 g) Sauerstoff in der festen Verbindung eingenommen wird, berechnet allerdings unter der Voraussetzung, daß das positivere Element bei der Vereinigung mit Sauerstoff sein Volum nicht ändert, d. i. daß nur eine Kondensation des Sauerstoffs eintritt. Selbstverständlich müssen auch die Atome des positiven Elements eine Kontraktion erfahren, denn aus dem Kovolum berechnet sich, daß der von 16 g Sauerstoff eingenommene absolute Raum 3,91 bis 3,98 cm^3 beträgt [3]). Aber in Ermangelung anderer Affinitätsmaße geben die Werte der Spalte III immerhin vielleicht einen Maßstab für die Affinitätsgrößen der betreffenden Elemente zum Sauerstoff, insofern als die Affinität des positiven Elements gegen Sauerstoff um so größer ist, je geringer das Volum des Sauer-

---

1) Vgl. Abegg, Ztschr. physik. Chem. Arrhenius-Jubelband 1909.

2) Mendelejew, Das natürliche System. Ostwalds Klassiker, Nr. 68, S. 42—43.

3) Es ist interessant, daß diese Zahl ungefähr das Volum des Sauerstoffs vorstellt, welches er in den an der Grenze zwischen den Säuren und den Basen stehenden Oxyden einnimmt, z. B. im PbO_2, siehe Spalte III.

stoffs in seinem Oxyd ist, so daß bei dem positivsten Cäsium infolge der großen Annäherung der beiden Cs-Atome im Oxyd Cs_2O das Volum des Sauerstoffatoms den größten negativen Wert von etwa —80 erreichen kann. Die größten positiven Werte erreicht das Volum eines Sauerstoffatoms in den sauren Oxyden, z. B. in CO_2.

I. Atomvolume:	II. Mokekular-volume:	III. Volum eines O-Atoms in:
3,4 C	28,2 CO_2	+ 12,4 CO_2
Si 11	SiO_2 22,7	SiO_2 + 5,7
9,9 od. 13,4 Ti[1]	18,8 TiO_2	+ 5,0 od. 2,7[3]) TiO_2
Ge 13,2	GeO_2 22,2	GeO_2 + 4,5
21,3 Zr	22,3 ZrO_2	+ 0,5 ZrO_2
Sn 16,6	SnO_2 21,6	SnO_2 + 2,5
19,9 Ce	22,3 CeO_2	+ 1,2 CeO_2
Pb 18,3	PbO_2 26,8	PbO_2 + 4,3
20 Th	22,3 ThO_2	+ 0,56 ThO_2

Nach dieser Übersicht treten wie in allen anderen Gruppen die stärksten Sprünge zwischen den beiden Anfangselementen auf. Die weiteren Zahlen zeigen jedoch keine so scharfen Regelmäßigkeiten und keinen so deutlichen Gang, daß man daraufhin eine der beiden möglichen Gruppierungen vor der anderen bevorzugen könnte. Aus III geht hervor, daß die Elemente Ti, Zr, Ce, Th positiver und Ge, Sn, Pb negativer sind. In den beiden unechten „Superoxyden" CeO_2 und PbO_2 nimmt der Sauerstoff ein etwas größeres Volum ein, vielleicht wegen des höheren Potentials des Sauerstoffs.

Nach den Schmelzpunkten, die allerdings auch nur für wenige Elemente in Zahlen meßbar waren, ergibt die Reihe

C sehr hoch	Si nahe Fe ca. 1600°	Ti sehr hoch	Zr höher als Si	Ce 623°	Th 1450°
		Ge 900°	Sn 232°	Pb 327°,	

daß die beiden Untergruppen sich ziemlich deutlich voneinander unterscheiden, insofern die Ge-Reihe relativ viel niedriger schmilzt, obwohl aus der Ti-Reihe das Ce als verhältnismäßig sehr leicht schmelzbar herausfällt; hiernach würde man C und Si als Homologe beider Untergruppen gleichgut zuordnen können.

Die Siedepunkte der Tetrachloride ergeben die Reihe:

	77°	58°		86°		114°		zers.	
	C	**Si**	**Ti**	**Ge**	**Zr**	**Sn**	**Ce**	**Pb**	**Th**
oder:	77°		136°		<440° (subl.)		zers.		ca. 950°

Hiernach bildet Ge deutlich das Mittelglied zwischen Si und Sn; da aber C und Si sich entgegengesetzt abstufen, als die beiden Untergruppen, so ist auch hier kein willkürfreier Entscheid zu treffen, welcher dieser beiden die Anfangselemente näher angehören.

Gehen wir nun zu den chemischen Eigenschaften über. Als negativstes Element der 4. Gruppe ist der typische Kohlenstoff zu betrachten.

1) Je nachdem die Dichte des Ti 4,87 (Moissan) oder 3,59 (Hofmann) beträgt.

Er bildet meist Nichtelektrolyte und nur ausnahmsweise Verbindungen, welche in wäßrigen Lösungen Ionen liefern, aber nur zusammengesetzte, so daß C weder als Kation noch Anion merklich selbständig auftritt. Seine Wasserstoffverbindung kann als Carbid des Wasserstoffs $\overset{+}{H_4}\overset{-}{C}$ gelten, welche als Endglied der Reihe: $\overset{+}{H}\overset{-}{F}$ (sauer), $\overset{+}{H_2}\overset{-}{O}$ (schwach sauer), $\overset{+}{H_3}\overset{-}{N}$ (überaus schwach sauer, KNH_2), völlig neutral erscheint. Dementsprechend bindet sich C ebensogut an positive wie negative Elemente und dokumentiert dadurch, daß er die Mitte der Polaritätsreihe einnimmt. Seine mannigfaltige Bindungsfähigkeit und die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verketten, entspringen vermutlich dieser Konstellation. Daß C das negativste Element der Gruppe ist, läßt sich daraus ermessen, daß es offenbar die stärkste Sauerstoffsäure bildet, obwohl dies wegen der Superposition der Anhydrisierung in der ganzen Reihe nicht streng zahlenmäßig zu belegen ist.

Das *Silicium*, ein typisches „Nichtmetall", bildet die Kieselsäure, welche zwar eine *schwache* Säure ist, aber trotzdem noch keine Spur von basischen Eigenschaften besitzt, die wir z. B. bei der Titansäure in merklichem Grade antreffen. Eine Individualität des Siliciums zeigt sich in dem Vermögen der Kieselsäure, *Polysilikate* zu bilden, eine Eigenschaft, die in so hohem Grade einem anderen Elemente nicht zukommt[1]). Das $SiCl_4$ wird von Wasser völlig zu Kieselsäure und Salzsäure hydrolysiert. Hierin zeigt sich der stark negative Charakter des vierwertigen Siliciums, denn die Reaktion verläuft nicht einmal teilweise zurück zu einem intermediären Siliciumoxychlorid etwa $SiOCl_2$. Bei dem viel *positiveren* Titan ist letzteres der Fall und hierin liegt ein deutlicher Unterschied der beiden Elemente.

Das nächste Glied der anscheinend negativeren Untergruppe — denn Ti ist trotz des kleineren Atomgewichts schwächer säurebildend — ist das *Germanium*, dessen Eigenschaften als die des *Ekasiliciums* von *Mendelejew* vorhergesagt worden sind. Schon hieraus ist ersichtlich, daß es als Homologon des Siliciums betrachtet werden kann. Es ist zu bedauern, daß wegen seiner Seltenheit die physikalisch-chemischen Eigenschaften seiner Verbindungen überhaupt nicht untersucht worden sind. Eine eingehende *chemische* Charakteristik des Germaniums ist 15 Jahre vor seiner Entdeckung von *Mendelejew* gegeben worden. Aus derselben entnehmen wir das folgende: Das Ekasilicium gehört einer *unpaaren* Reihe an und deshalb wird es flüchtige metallorganische und Chlorverbindungen (wasserfrei) geben, jedoch mehr saure Eigenschaften besitzen, als sein Analogon aus der vierten Reihe, das Ti. Das Metall muß leicht zu erhalten sein durch Reduktion mit Kohle oder Natrium. Das EsS_2 wird in Schwefelammonium wahrscheinlich löslich sein. Die Dichte wird 5,5 und das Volum etwa 13 sein, und diese Zahl erhält man entweder durch Vergleich der Volumina von Zn, As und Se oder von Si, Sn und Pb.

Mendelejew vergleicht ferner das Es mit dem eine notwendige Ähnlichkeit mit ihm besitzenden *Titan*. Da die sauren Eigenschaften sowohl in

---

1) Mit der Eigenschaft des Kohlenstoffatoms, sich zum vielatomigen Diamant zu polymerisieren, hängt seine Eigenschaft zusammen, lange Ketten von vielen Kohlenstoffatomen enthaltende Verbindungen zu geben. Analog erklärt sich die Eigenschaft der Kieselsäure, viele SiO_2-Gruppen enthaltende Silikate zu bilden, aus der Eigenschaft der SiO_2-Molekel sich im Quarz usw. hochgradig zu *polymerisieren*. S. *Mendelejew*, l. c., S. 111.

TiO_2 als auch in SnO_2 nur recht schwach, wenn auch deutlicher zu bemerken sind, so wird auch EsO_2 denselben Charakter besitzen und zwar eine deutlichere Säure als TiO_2 sein. Die basischen Eigenschaften werden in EsO_2 noch schwächer vertreten sein als in TiO_2 und SnO_2, jedoch deutlicher als in SiO_2. Daher steht ein in Säuren lösliches Hydrat von EsO_2 zu erwarten, obgleich eine solche Lösung leichte Zersetzbarkeit unter Abscheidung eines unlöslichen Metahydrats besitzen wird. Wie man sieht, entsprechen diese Eigenschaften auch TiO_2. Doch wird EsO_2 aus sauren Lösungen leichter abzuscheiden sein als TiO_2, aus alkalischen schwieriger. Das $EsCl_4$ wird eine etwas niedriger als 100° (gefunden 86°) siedende flüchtige Flüssigkeit sein, weil $SiCl_4$ bei 57° und $SnCl_4$ bei 115° siedet. $TiCl_4$ siedet bei 136°. — In den übrigen Eigenschaften wird $EsCl_4$ mit $TiCl_4$ übereinstimmen, d. h. es wird den Charakter eines Chlorosäureneutralteils besitzen usw.

Die große Übereinstimmung der von Mendelejew für das Ekasilicium vorhergesagten physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen des Germaniums und seiner Verbindungen deutet darauf hin, daß es nur in den Elementen der unpaaren Reihen Si und Sn seine näheren Atomanaloga, im Titan aber ein entfernteres Atomanalogon findet.

Was die sauren Eigenschaften des GeO_2 anbelangt, so wissen wir, daß es mit Alkalien wasserlösliche, leider nicht näher studierte Germanate bildet. Basische Eigenschaften, selbst schwache, scheint es nicht zu besitzen. Es bildet weder normale, noch basische Sulfate, löst sich weder in konzentrierter, noch in verdünnterer Schwefelsäure auf, noch nimmt es etwas davon auf.

Das Germaniumtetrachlorid ist ein ausgesprochener Neutralteil einer Chlorosäure, wenn auch schwächer negativ, d. i. mehr einem „Salze" ähnlich, als das Siliciumtetrachlorid. Das zeigt sich darin, daß es mit einer kleinen Mengen Wasser Kristalle eines Hydrats zu bilden scheint, durch viel Wasser aber zersetzt wird. Die Reaktion $GeCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows Ge(OH)_4 + 4HCl$ ist umkehrbar, denn beim Verdampfen einer salzsauren Lösung von GeO_2 wird alles Ge als $GeCl_4$ verflüchtigt. Offenbar wird dabei keine in Säuren unlösliche Metagermansäure gebildet. Dieselbe scheint überhaupt nicht zu existieren, sondern, wenn sie sich bilden sollte, so zerfällt sie in das Anhydrid GeO_2. Hierin zeigt sich eine große Analogie mit CO_2 und SiO_2.

Auch in der Löslichkeit des GeS_2 in Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfogermanaten zeigt sich der negative Charakter des Germaniums und seine Analogie mit dem nahestehenden positiven Zinn sowie mit dem negativeren Arsen. Die Löslichkeit des GeS_2 in NH_4OH, die sich beim As_2S_3 und As_2S_5 wiederfindet, stellt es unter die am stärksten negativen Elemente dieser (zweiten) analytischen Gruppe.

Daß das Zinn ein positiveres Atomanalogon des Germaniums ist, daran zweifelt wohl niemand, und deshalb können wir es ganz kurz behandeln. Das SnO_2 ist eine stärkere Basis und eine schwächere Säure als GeO_2. Die Metazinnsäure findet in der Metatitansäure ein Analogon und hier zeigt sich, daß ein höheres Glied der negativeren Unterabteilung, der unpaaren Reihe 7 in seiner Positivität dem niederen Gliede der positiveren Unterabteilung, der paaren Reihe 4, dem Titan sehr nahe kommen kann, und der Umstand, daß das Titan einige Eigenschaften besitzt, die zwischen denen des Ge und des Sn liegen, widerspricht nicht seiner Stellung in der positiveren Untergruppe.

Der negative Charakter des vierwertigen Zinns zeigt sich in der Bildung der Stannate, der Sulfostannate und der Halogenostannate.

Der positive Charakter des vierwertigen Zinns zeigt sich darin, daß es normale Salze wie ein Sulfat, ein Nitrat und ähnliche Salze bildet, die allerdings leicht der Hydrolyse unterliegen. Das Zinntetrachlorid besitzt die Eigenschaften eines Chlorosäureneutralteils, aber eines nicht stark negativen, denn mit geringen Mengen Wasser vereinigt es sich zu kristallisierten Hydraten $SnCl_4 + 2, 3, 4, 5$ und $8H_2O$, so daß es bereits einen Übergang zu einem „Salze“ bildet, welches aber in der wäßrigen Lösung stark hydrolysiert ist. In seinen Doppelchloriden oder den Salzen der Chlorzinnsäure ist das Anion $(SnCl_6)''$ enthalten, während in den Salzen der Fluorzinnsäuren die Anionen $(SnF_6)''$, ferner auch das $(SnF_8)''''$, z. B. im $K_3H(SnF_8)$, enthalten sind.

Die der Verbindungsform SnX_2 entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen Zinns finden zahlreiche Analogien in den Verbindungen GeX_2 und PbX_2. So z. B. werden die Sulfide GeS und SnS durch gelbes Schwefelammonium als die Ionen $(GeS_3)''$ und $(SnS_3)''$ gelöst, allerdings nicht mehr PbS, da das Blei dazu schon zu positiv ist.

Was die Verbindungen des vierwertigen Bleis anbelangt, so besitzt sein Oxyd PbO_2 die Eigenschaften eines unechten Superoxyds, in Übereinstimmung mit dem von Mendelejew ausgesprochenen Grundsatz, daß die Eigenschaften eines an der Grenze zwischen schwachen Säuren und schwachen Basen stehenden Oxyds diejenigen eines Superoxyds, sein müssen. Die schwach sauren negativen Eigenschaften des PbO_2 zeigen sich darin, daß es Salze mit Alkalien, die Metaplumbate und auch Orthoplumbate und basische Plumbate (Mennige) bildet, die aber leicht der Hydrolyse verfallen. Der negative Charakter des vierwertigen Bleis zeigt sich ferner darin, daß es Chloroplumbate und Fluoroplumbate bildet, die ebenfalls leicht hydrolysiert werden. Die ersteren enthalten das Anion $(PbCl_6)''$, die letzteren $(PbF_8)''''$.

Die positiven Eigenschaften des Pb^{IV} zeigen sich in dem Bleitetraacetat sowie in dem Bleitetrachlorid, an denen noch deutliche Eigenschaften eines Säureneutralteils zu bemerken sind. Auch ein Sulfat und Phosphat des vierwertigen Bleis existiert; alle diese Verbindungen werden leicht hydrolytisch zersetzt.

Wenn auch das Blei unter den negativeren Elementen der unpaaren Reihen steht, so steht es in der höchsten, elften Reihe, und es ist deshalb nicht überraschend, daß seine zweiwertigen Verbindungen wahre Salze einer recht starken Base sind.

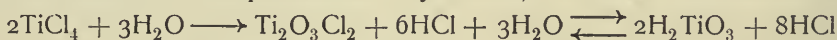
Es ist noch zu bemerken, daß vor der Aufstellung des periodischen Systems durch Mendelejew es niemand gewagt haben würde, in dem Blei ein höheres Atomanalogon des Siliciums zu erblicken.

Was das Titan anbelangt, so stellt es Mendelejew an die Spitze der den paaren Reihen entsprechenden positiveren Elemente der Untergruppe. Erwägungen mineralogischer Art haben zuweilen dazu geführt, das TiO_2 als ein Analogon des SiO_2 zu betrachten, aber mit gleichem Rechte gilt dies von Nb_2O_5, Ta_2O_5 und WO_3 aus den paaren Reihen, mit denen das TiO_2 eine ebenso große chemische und mineralogische Ähnlichkeit besitzt, wie mit der Kieselsäure. Isomorphismus kann aber unter den Elementen beider Unterabteilungen bestehen.

In den Verbindungen des vierwertigen Titans sind die sauren Eigenschaften nur schwach entwickelt, wie aus dem ganzen Charakter der Alkali-

titanate ersichtlich ist. Soweit sie in Wasser löslich sind, werden sie leicht hydrolysiert und dasselbe geschieht mit den in Wasser unlöslichen[1]). Der schwach negative Charakter des Ti^{IV} zeigt sich auch in der Bildung der Fluorotitanate und der Chlorotitanate, in denen das Anion $(TiCl_6)''$ anzunehmen ist.

Ebenso schwach sind die positiven Eigenschaften des vierwertigen Titans entwickelt, aber doch deutlich stärker als die des Siliciums. Während im SiO_2 noch kaum Spuren positiver Eigenschaften vorhanden sind, wird das TiO_2 von $KHSO_4$ aufgeschlossen, und es bildet eine Reihe von Sulfaten, Titanschwefelsäuren und Doppelsulfaten. Das Titantetrachlorid ist ein Chlorosäureneutralteil, welcher von Wasser hydrolytisch gespalten wird. Tritt dabei eine Wärmeentwicklung ein, so bildet sich die polymere Metatitansäure, während ohne Wärmeentwicklung eine klare Lösung entsteht, in der vielleicht Orthotitansäure enthalten ist. In dieser Lösung ist der Prozeß umkehrbar, wobei aber Titanchlorwasserstoffsäure gebildet wird. Sehr interessant sind die leider nicht beglaubigten Angaben von Demoly, daß die Hydrate $TiCl_4 \cdot 2H_2O$ und $5H_2O$ sich erhalten lassen, denn hierin würde ein Übergang des $TiCl_4$ vom Chlorosäureneutralteils zum salzartigen Chlorid liegen. Dampft man eine hydrolysierte Lösung des Titantetrachlorids (in Wasser) zur Trockne ab, so wird durch Glühen des Rückstands ein Teil verflüchtigt (Thorpe). Daraus folgt, daß die Reaktion mit Wasser möglicherweise infolge der Bildung des der Meta-Form entsprechenden Oxychlorids, nur teilweise umkehrbar ist:



$$2TiCl_4 + 3H_2O \longrightarrow Ti_2O_3Cl_2 + 6HCl + 3H_2O \rightleftarrows 2H_2TiO_3 + 8HCl$$

Das übrige ist bereits beim Germanium gesagt worden und, wenn das Germanium nicht bekannt wäre, so könnte man versucht sein, das Titan zwischen das Si und das Sn zu schieben. Doch steht das Germanium durch seinen negativeren Charakter dem Silicium in vieler Hinsicht näher.

Wird die Valenz des Titans auf drei erniedrigt, so haben wir eine Verbindungsform TiX_3, in der die positiven Eigenschaften viel stärker hervortreten. Die dieser Form TiX_3 entsprechenden Verbindungen sind denen des AlX_3, FeX_3, VX_3, CrX_3 und MnX_3 sehr ähnlich. Besonders leicht ließen sich die vielen, zwischen dem Titan und dem benachbarten Vanadium existierenden Analogien anführen. Die Verbindungen der Form TiX_3 entsprechen einer deutlichen, aber nicht sehr starken Basis. Die große Analogie dieser Verbindungen zeigt sich in der Bildung der Sulfate, der komplexen Schwefelsäuren und ihrer Salze, zu denen auch die Alaune als Salze z. B. der Titanischwefelsäure, $SO_4 = Ti^{III} - SO_4K$, gehören. Die Reihe der Alaune von Ti^{III}, V^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III} ist ein schlagender Beweis dafür, daß alle diese Elemente der paaren vierten Reihe zugleich die ersten Glieder der positiveren Untergruppen bilden. Das Titan steht hierin dem Silicium ferner, gerade wie in steigendem Maße das V dem P, das Cr dem S und das Mn dem Cl. Das Si bildet überhaupt keine Verbindung, in der es dreiwertig ist — im Si_2Cl_6 ist es vierwertig, wie das C im C_2Cl_6. Nach links läßt sich die Reihe der Alaune nicht zu dem etwas stärker positiven, keine Alaune bildenden Scandium, sondern zu dem weniger positiven in der Reihe 2 stehenden Aluminium fortsetzen, dessen negativere Stellung gemäß der niedrigeren Horizontalreihe durch die größere Positivität der niedrigeren Gruppe kompensiert wird.

---

1) Schon diese Unlöslichkeit der Alkalisalze in Wasser ist ein Kennzeichen einer sehr schwachen Säure. Dasselbe gilt von den Zirkonaten.

Durch alles oben Gesagte ist der Beweis geliefert, daß Mendelejew recht hatte, das Titan an die Spitze einer positiveren Untergruppe zu stellen und in den Elementen Ge, Sn und Pb seine entfernteren Atomanaloga zu erblicken. Bemerkenswert ist noch, daß von diesen Elementen der negativeren Untergruppe kein einziges dreiwertig auftritt, wie das Ti und das Ce in der positiveren Untergruppe.

Das Zirkonium besitzt in ZrO_2 Reste von negativen, d. h. säurebildenden Eigenschaften in den gegen Wasser sehr unbeständigen, in Wasser unlöslichen, aber hydrolysierbaren Alkalizirkonaten. Das Zirkontetrachlorid hat ebenfalls nur Reste der Eigenschaften eines Säureneutralteils in sich, gegen die die Eigenschaften eines salzartigen Metallchlorids in derselben Weise überwiegen, wie die klar ausgesprochenen basischen Eigenschaften des ZrO_2 gegen die sehr schwach sauren überwiegen. Das ZrO_2 ist aber eine nur schwache Basis, wie sich aus seiner geringen Löslichkeit in Säuren zeigt. Das normale Sulfat läßt sich durch Auflösen von ZrO_2 in H_2SO_4 erhalten (im Gegensatz zu TiO_2) und es ist den Sulfaten der seltenen Erden ähnlich, aber der noch schwach positive Charakter des vierwertigen Zirkons zeigt sich in der Komplexität der wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen, ferner darin, daß in ihnen das Zirkonyl $[ZrO]^{II}$ auftritt, ebenso in den Oxychloriden des Zirkons, z. B. in $ZrOCl_2$. Beim benachbarten Niob der 5. Gruppe ist das Analogon des letzteren $NbOCl_3$. Ein niederes Oxyd Zr_2O_3 gibt das Zirkonium nicht, ebensowenig wie das analoge Thorium.

Das Cer bildet das weitere Glied der positiveren Untergruppe. Es ist zu bemerken, daß an dieser Stelle des Systems eine Anomalie eintritt, denn hier — mit dem La und Ce — beginnt die lange Reihe der Elemente der seltenen Erden, die sich durch die 8., 9. und 10. Reihe bis zum Ta erstreckt. Nach Brauner liegt hier eine vierfache, d. i. eine aus den vier Reihen 8, 9, 10 und 11 bestehende Periode vor. Hiermit hängt auch wohl zusammen, daß der Schmelzpunkt des Cermetalls viel tiefer liegt als der des Zirkoniums und des Thoriums und auch die Schmelzpunkte der Metalle Pr und Nd liegen viel tiefer als diejenigen der Elementenpaare Nb—Ta und Mo—W.

Das CeO_2 steht an der Grenze zwischen schwachen Basen und schwachen Säuren, und zeigt daher, wie das PbO_2, die Reaktionen eines unechten Superoxyds. Von den sauren, negativeren Eigenschaften sind im CeO_2 oder im Ce^{IV} nur wenige geblieben. So bildet das CeO_2, welches als schwache Basis in Säuren, mit Ausnahme von konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich ist und sich gegen Alkalien indifferent verhält, mit den positiveren seltenen Erden eigentümliche Komplexe oder Doppeloxyde, in denen es als negativerer Bestandteil fungiert (Brauner 1881). Es bildet ferner Doppelchloride und schwerlösliche Doppelfluoride, in denen die komplexen Anionen $CeCl_6''$ und CeF_6'' anzunehmen sind. Seine Doppelsulfate mit anderen dreiwertigen Erden sind saure Sulfate einer komplexen Cerischwefelsäure $Ce^{IV}(SO_4H)_4$, worin also das Cer als positiver Bestandteil des Anions $[Ce(SO_4)_4]''$ vorkommt. Auch in den Doppelnitraten tritt es als ein Teil des negativeren Bestandteils auf.

Die positiven Eigenschaften des Ce^{IV} zeigen sich in den gelben bis braunen Cerisalzen, von denen das Tetrachlorid sehr unbeständig ist, das Nitrat und das normale Sulfat aber viel schwieriger zur Kristallisation zu bringen sind, als ihre Doppelsalze. Die schwach positiven Eigenschaften des vierwertigen Cers zeigen sich darin, daß die Cerisalze leicht der Hydrolyse

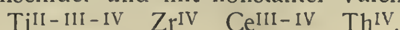
unterliegen und auch darin, daß das Cerinitrat beim Erhitzen viel leichter zersetzt wird, als die Nitrate der seltenen Erden.

Das positivere dreiwertige Cer bildet Verbindungen, die sich an die dreiwertigen Verbindungen der zahlreichen seltenen Erden anreihen. Die Basizität des Cers in seinen dreiwertigen Verbindungen ist etwas schwächer, als die der Elemente La, Pr, Nd (bestimmt durch Ermittlung der Löslichkeit der Oxalate in $(NH_4)_2C_2O_4$, Brauner), aber der katalytischen Einwirkung des Sulfats auf die Hydrolyse des Methylacetats zufolge steht es zwischen dem La und Pr (Brauner). Bemerkenswert ist, daß das Oxyd Ce_2O_3 sich von den übrigen seltenen Erden stark unterscheidet, indem es als Reduktionsprodukt des CeO_2 ungemein schwierig und im reinen Zustande überhaupt nicht zu erhalten ist.

Das vierwertige Thorium ist das positivste Element der positiveren Untergruppe. Von negativen Eigenschaften sind nur schwache Reste bei ihm vorhanden, insofern als sein Chlorid, Fluorid, Sulfat, Nitrat usw. mit Salzen positiverer Elemente (das Sulfat und Fluorid schwerlösliche) Doppelsalze bilden, in denen aber komplexe Anionen nur in geringem Umfang anzunehmen sind — vielleicht noch in den von der Thorischwefelsäure abgeleiteten Doppelsulfaten.

Die positiveren Eigenschaften sind im Th^{IV} deutlich, aber nicht sehr stark entwickelt. Das ThO_2 ist eine schwächere Basis und löst sich als solche nur beim Digerieren mit starker Schwefelsäure auf. Im $ThCl_4$ sind noch Spuren des Charakters eines Säureneutralteils enthalten, denn es erhitzt sich mit Wasser stark. Das Th^{IV} bildet normale Salze, die eine Ähnlichkeit mit denen des Zirkoniums und auch mit denen der seltenen Erden besitzen, aber trotz seines nicht sehr stark basischen Charakters sind basische Salze des Thoriums mit Ausnahme des wenig studierten Nitrats und Sulfats kaum bekannt. Das Thoriumnitrat wird beim Erhitzen bei einer viel niedrigeren Temperatur zersetzt, als die Nitrate der seltenen Erden. Durch Hydroxylionen wird aus den Lösungen von Salzen $Th(OH)_4$ gefällt. Brauner fand, daß sehr verdünnte Natronlauge aus verdünnten Thoriumsulfatlösungen in der Kälte unreines Thoriumhydroxyd fällt, welches mit der Verdünnung der Lösung variierende Mengen von Schwefelsäure als basisches Sulfat enthält. In wäßrigen Lösungen des Thoriumsulfats ist das Kation $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ enthalten, aber bei größerer Verdünnung zeigt sich langsame Hydrolyse. Die katalytische Einwirkung einer Thoriumsulfatlösung auf die Geschwindigkeit der Inversion oder der Verseifung des Methylacetats ist viel größer als die der Sulfate der stärker basischen seltenen Erden. Den schwächer basischen Charakter der Thorerde gegenüber dem der seltenen Erden ersieht man daraus, daß die Thorischwefelsäure $SO_4 = Th^{IV}(SO_4H)_2$ nur zwei volle SO_4H-Gruppen zu halten imstande ist, worin sie der Aluminiumschwefelsäue $SO_4 = Al^{III} - SO_4H$ nahe kommt, während die stärker basischen seltenen Erden voll mit HSO_4-Gruppen gesättigte Erdschwefelsäuren $R^{III}(SO_4H)_3$ bilden.

Verbindungen von niederer Valenz als vier gibt das Thorium nicht und darin gleicht es seinem nächst niedrigeren Atomanalogon Zirkonium. Es ist bemerkenswert, daß die positiveren Elemente der paaren Reihen der IV. Gruppe abwechselnd mit wechselnder und mit konstanter Valenz auftreten:



$$Ti^{II-III-IV} \quad Zr^{IV} \quad Ce^{III-IV} \quad Th^{IV}.$$

R. Abegg und B. Brauner.

Allgemeine Bemerkungen über die Atomgewichte.

Die in diesem Bande III, 2 zur Berechnung der Atomgewichtswerte angewandten fundamentalen Atomgewichte wurden im Bande II, 1 abgeleitet. Es sind die Werte: O = 16, H = 1,00775, Ag = 107,883, Cl = 35,458, Br = 79,918, J = 126,930, Na = 22,998, K = 39,097; ferner S = 32,072, F = 19,04, Ba = 137,365. Dabei wird das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,010 angenommen.

Eine zweite Reihe von Atomgewichtswerten erhält man, wenn man von N = 14,009 in der in Bd. II 1, S. 201 angegebenen Weise ausgeht. Man erhält dann Ag = 107,881, Cl = 35,457, Br = 79,917, J = 126,928, Na = 22,997, K = 39,096, Ba = 137,362 und S = 32,071. H = 1,00775 bleibt bei O = 16 unverändert. Aus der neuesten Untersuchung von Richards, Köthner und Tiede (Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 6—20, 1909) geht hervor, daß die Zahlen der zweiten Reihe der Wahrheit näher liegen.

Was die Ableitung der im vorliegenden Bande III, 2 besprochenen Atomgewichte (der Elemente C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb und Th) anbelangt, so werden die Differenzen der beiden Reihen der fundamentalen Atomgewichte nur beim Atomgewicht des Bleis einen merklichen Einfluß ausüben, denn mit der ersten, Ag = 107,883 entsprechenden Reihe berechnet, ist

$$Pb = 206{,}095 \pm 0{,}007,$$

während mit der zweiten Ag = 107,881 entsprechenden Reihe

$$Pb = 206{,}091 \pm 0{,}007$$

ist. Die Differenz $\Delta = 0{,}004$ ist kleiner als die $\pm 0{,}007$ betragende Unsicherheit, aber die abgekürzten Werte sind a) 206,10 und b) 206,09, also merklich voneinander verschieden.

Brauner.

Kohlenstoff.

Atomgewicht des Kohlenstoffs, C = 12,002 (O = 16).

a) Wahl des Atomgewichts.

Die Zusammensetzung der Kohlensäure wurde bereits von Lavoisier (er fand 24—28 Proz. C), von Clément und Désormes (sie fanden 27 bis 29 Proz. C), welche Forscher auch das Kohlenoxyd analysierten, von Saussure (er fand 27,04—27,38 Proz. C) ermittelt. Tennant fand 1797 durch Oxydation des Diamants mit alkalischem Salpeter, Umwandlung in $CaCO_3$ und Messen der in Freiheit gesetzten Kohlensäure 27—27,80 Proz. C in derselben. Allen und Pepys fanden 1807 28,60 bzw. 28,67 Proz. C. Viel genauer ist das von Gay-Lussac[1]) erhaltene, in seiner berühmten Abhandlung vom Jahre 1808 publizierte Resultat. Er ging von der von Amédée Berthollet gemachten Beobachtung aus, daß 100 Maß Kohlenoxyd sich mit 50 Maß Sauerstoff zu 100 Maß Kohlensäure verbinden. „Beide Gasarten ziehen sich also im Vereinigen um einen Raum zusammen, der gerade so groß ist als der, den das hinzugefügte Sauerstoffgas einnahm. Folglich ist die Dichtigkeit des kohlensauren Gases der des gasförmigen Kohlenstoffoxyds vermehrt um die Hälfte der Dichtigkeit des Sauerstoffgases gleich; oder es ist umgekehrt die Dichtigkeit des gasförmigen Kohlenstoffoxyds gleich der des kohlensauren Gases weniger der Hälfte der Dichtigkeit des Sauerstoffgases.“ Gay-Lussac geht von den von Biot und Arago ausgeführten Dichtebestimmungen aus: $dCO_2 = 1,5196$, $dO = 1,10359$ (Luft = 1). Es ist $dCO_2 = 1,5196 - \frac{1}{2} dO = 0,5518$ gleich $dCO = 0,9678$; „Cruikshank hatte sie durch Versuche 0,9569 gefunden. Nun ist bekannt, daß Sauerstoffgas ein gleiches Volumen kohlensaures Gas erzeugt, wenn es sich in dieses Gas verwandelt. Folglich muß Sauerstoffgas, wenn es mit Kohle gasförmiges Kohlenstoffoxyd bildet, sein Volumen verdoppeln; und dasselbe findet mit kohlensaurem Gas statt, welches beim Durchtreiben durch glühende Kohle in diese Gasart verwandelt wird.“ Es ist $dCO_2 = 1,5196 - dO = 1,10359$ gleich $C = 0,41601$ oder 27,376 Proz. „Danach findet man für das kohlensaure Gas die Zusammensetzung: 27,38 Kohlenstoff und 72,62 Sauerstoff und für das gasförmige Kohlenstoffoxyd: 42,99 Kohlenstoff und 57,01 Sauerstoff.“ Gay-Lussac leitete aus seinen Analysen etwas später das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 37,5 (O = 100) oder C = 6 (O = 16) ab. Danach ist das niedere Oxyd, das Kohlenoxyd C_2O, analog dem H_2O und die Kohlensäure CO.

Dalton, 1803, nahm das relative Gewicht der letzten Partikeln des Kohlenoxyds zu 9,8 und der Kohlensäure zu 15,3 an, wobei dasjenige des

$C = 4{,}3$ und $O = 5{,}5$ (bei $H = 1$) beträgt. Der von ihm aufgestellte Grundsatz, daß, wenn ein Element mit einem anderen Element zwei Verbindungen bildet, die Atome in der einen sich im Verhältnis von 1:1, in der anderen wie 1:2 verhalten, welcher Grundsatz sich bekanntlich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des Wassers als verhängnisvoll erwies, zeigte sich bei dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure glücklicherweise als richtig und die Annahme von Dalton, der im Jahre 1808 die Zusammensetzung der beiden Gase durch $C = 5 + O = 7$, woraus $CO = 12$ und $C = 5 + 2 \times 7$ $O = CO_2 = 19$ ausdrückte, fand, durch die oben zitierten Versuche von Gay-Lussac gestützt, später ihre Bestätigung.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde zunächst aus der Zusammensetzung der Kohlensäure sowie aus der Dichte des Kohlensäure- und des Sauerstoffgases abgeleitet.

Wollaston, sowie Berzelius nahmen 1814 das folgende Verhältnis der Atomgewichte des Kohlenstoffs und Sauerstoffs an: Wollaston Äquivalent $C:O = 7{,}54:10$ und Berzelius Atomgewicht $C:O = 75{,}4:100$, d. i. $C:O = 6{,}032:8$ (Äquiv.) oder $12{,}034:16$ (Atomgewicht). Prout, 1815, nahm das Atomgewicht $C = 6$ ($O = 8$) an, Meinecke, 1817, nahm $C = 0{,}750$ ($O = 1{,}000$) oder $C = 6$ ($O = 8$) an. Gmelin nahm das Äquivalent des Kohlenstoffs $C = 6{,}00$ ($O = 8{,}00$) an. Thénard nahm 1826 $C = 12{,}25$ ($H = 1$), Meißner, 1834, nahm $C = 4{,}24$ ($H = 1$), Kühn, 1837, $C = 6{,}1$ ($H = 1$) an.

Für das Äquivalent $C = 6$ waren die Formeln der Verbindungen CO, CO_2, CS_2 dieselben, wie für das Atomgewicht $C = 12$, dagegen wurde das Methan C_2H_4, Äthylen C_4H_4, Cyan C_2N, Chlorkohlenstoff CCl_2 oder C_2Cl_4, Blausäure HC_2N, Essigsäure $C_4H_4O_4$ usw. geschrieben. Für die Kohlenstoffverbindungen ist die Hauptform CX_4 die charakteristischste, d. i. er ist typisch vierwertig; nur selten, wie im CO und vielleicht in einigen Cyanverbindungen, tritt er mit der Nebenverbindungsform CX_2 auf. Interessant ist ferner das der Form CX_3 entsprechende Triphenylmethyl. Den ersten zwei Verbindungsformen entsprechen zwei C-Äquivalente 3 und 6.

Wir nehmen das Vierfache der ersten und das Doppelte der zweiten Zahl, also $C = 12$ als das Atomgewicht des Kohlenstoffs an, da es mit drei der folgenden Regeln im Einklange steht:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn $C = 12$ stellt die kleinste Menge Kohlenstoff vor, die im Normaldoppelvolumen der Gase oder Dämpfe seiner unzähligen flüchtigen anorganischen und organischen Verbindungen enthalten ist. Im ionisierten Zustande tritt der Kohlenstoff kaum auf (vielleicht momentan beim Befeuchten der Carbide) und der Mangel an elektrolytischer Dissoziationsfähigkeit ist für viele seiner organischen Verbindungen sehr charakteristisch, dagegen tritt er in vielen zusammengesetzten und komplexen Anionen und mit anderen Elementen auch als Kation auf; und das Verhalten der undissoziierten sowie der dissoziierten Kohlenstoffverbindungen steht im Einklange mit der van't Hoffschen Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Lösungen.

2. Die spezifische Wärme der aus dem Kohlenstoff bestehenden einfachen Körper Diamant, Graphit und Kohle bei gewöhnlicher Temperatur führt zu den viel kleineren Werten für die „Atomwärme“ 1,8, 2,4 und 2,9, als man dieselben nach der Regel von Dulong und Petit erwarten würde. Men-

delejew erklärte dies dadurch, daß die Molekel dieser einfachen Körper aus einer großen, ungleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt ist, was damit zusammenhängt, daß auch in den Kohlenstoffverbindungen aus vielen C-Atomen bestehende Ketten und Ringe auftreten. Unterhalb Null ist die „Atomwärme" des Diamants nur 0,76, was auf eine noch größere Komplexität seiner Molekel hindeutet, doch zerfällt dieselbe bei höherer Temperatur in kleinere Komplexe, wodurch das rasche Ansteigen der „Atomwärme" bis 5,44 begreiflich wird.

Um das Atomgewicht des Kohlenstoffs mit der Regel von Dulong und Petit in Einklang zu bringen, wurde z. B. von Regnault vorgeschlagen, sein Atomgewicht auf C = 24 zu verdoppeln und seine drei Oxyde CO_2, CO_3 (wasserfreie Oxalsäure) und CO_4 zu schreiben, doch war dieser Vorschlag nur vorübergehend, gleich demjenigen von Brodie, in der Graphitsäure das „Graphon" mit dem Atomgewicht C = 33 anzunehmen.

3. Was die Lehre vom Isomorphismus anbelangt, so zeigt das „typische" Element Kohlenstoff, im Gegensatz zu der bisherigen Annahme*), gleich anderen typischen Elementen keinen Isomorphismus mit den höheren Homologen, den Elementen derselben natürlichen Gruppe. „Die tiefgehenden Unterschiede, welche in chemischer Hinsicht die beiden ersten Glieder dieser Gruppe, C und Si, darbieten, prägen sich auch in der Tatsache aus, daß, abgesehen von der Übereinstimmung der kubischen Kristallformen CJ_4 und SiJ_4, keine Isomorphie zwischen analog zusammengesetzten Verbindungen, z. B. zwischen kohlensauren und kieselsauren Salzen, besteht und daß beide Elemente eine sehr stabile Verbindung (Carborundum) CSi bilden, deren Kristallform keine Beziehung zu derjenigen der Elemente selbst zeigt." (Groth.)

4. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs befindet sich im Einklange mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 12, eines in der 4. Gruppe, 2. Reihe (IV—2) stehenden Elements. Da der Kohlenstoff in der Reihe der „typischen" Elemente steht, so erklärt sich die Tatsache, daß er sich in vieler Beziehung sowohl von seinen stärker positiven höheren Atomanalogen der vierten Gruppe, als auch von den negativeren Elementen anderer Gruppen unterscheidet, aber besonders etwas zu dem in der fünften Gruppe stehenden Phosphor hinneigt.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Wie beim Wasserstoff und beim Stickstoff werden wir auch die zur Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs dienenden Methoden in zwei Abteilungen behandeln.

In der ersten Abteilung werden die nach gravimetrischen Methoden ermittelten Beziehungen des Kohlenstoffs zu anderen fundamentalen Elementen behandelt (dynamische Methoden nach Gray).

In der zweiten Abteilung werden die Resultate angeführt, welche zum Zwecke haben, das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus der Dichte seiner gasförmigen Verbindungen abzuleiten (statische Methoden).

---

*) Siehe z. B. Rudorf, Das periodische System, S. 52, oder Ostwalds Lehrbuch, I, 707, wo die alte aus dem Jahre 1878 herrührende, einer Richtigstellung sehr bedürftige Tafel der isomorphen Elemente von Arzruni abgedruckt ist.

Erste Abteilung. Gravimetrische (dynamische) Methoden.

Da, besonders in den ersten Jahren der Atomgewichtsforschung, das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus dem spezifischen Gewicht der Kohlensäure abgeleitet wurde, so ist es nicht möglich, die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate der Atomgewichtsbestimmung streng auseinander zu halten und wir müssen auch einige der zweiten Abteilung angehörige Arbeiten hier kurz erwähnen.

1. Wollaston[2]), 1814, berechnete das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus den von Biot und Arago ausgeführten Dichtebestimmungen der Kohlensäure und des Sauerstoffs und fand C = 7,54 (O = 10). Dies entspricht

C = 12,064.

2. Berzelius[3]), 1811, veröffentlicht zum erstenmal seine Analyse des Bleicarbonats, dessen 10 g 8,35 g PbO und 1,65 g CO_2 ergaben, doch wird dieses Resultat dazu benutzt, um mit Hilfe der von Gay-Lussac (siehe Einleitung) ermittelten prozentischen Zusammensetzung der Kohlensäure (deren 100 Teile 72,624 Teile Sauerstoff enthalten) den Gehalt an Kohlensäure und an Sauerstoff in den von ihm analysierten Carbonaten zu berechnen und diese Resultate mit seinen eigenen zu vergleichen. Er glaubt, in der Analyse von Gay-Lussac eine Bestätigung seiner Versuche zu finden, „obgleich auch hier die Übereinstimmung nicht vollkommen ist". Vom Atomgewicht ist hier noch nicht die Rede, aber aus Gay-Lussacs Analyse folgt C = 75,4 (O = 100) oder **C = 12,064.**

Im Jahre 1814 publiziert Berzelius[4]) das Resultat seiner neuen Analysen des Bleicarbonats, die im Mittel ergaben: CO_2 = 16,445; PbO = 83,333 und H_2O = 0,222 Proz. Aus dem Verhältnis CO_2 : PbO = 16,445 : 83,333 ergibt sich, mit dem neuen auf Ag = 107,883 bezogenen Atomgewicht des Bleis Pb = 207,10 berechnet, das Atomgewicht des Kohlenstoffs **C = 12,026.**

Berzelius selbst erhielt mit dem damaligen Atomgewicht des Bleis, C = 75,9 (O = 100) oder C = 12,144, aber in seiner Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1814 wird eine C = 11,98 entsprechende Zahl, in der Tafel aus dem Jahre 1818 eine C = 12,05 entsprechende Zahl angeführt. Berzelius führt die obigen Resultate der Analyse des Bleicarbonats in seinem Lehrbuch 1845 wieder an[5]). Da der Unterschied von 0,5 mg in der Bestimmung der Kohlensäuremenge einen Unterschied von C = 75,141—75,224, d. i. um 0,083 oder von 12,023—12,036, d. i. um 0,013 zur Folge hatte, so zog er vor, das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus dem Verhältnis der spezifischen Gewichte der Kohlensäure und des Sauerstoffs abzuleiten und gelangte zu der Zahl C = 75,33 oder C = 12,053, die aber nicht so genau ist, wie die der Zahl C = 75,394 entsprechende Zahl **C = 12,063.** Endlich leitete Berzelius 1819 aus seinen mit Dulong ausgeführten Dichtebestimmungen der Kohlensäure und des Sauerstoffs die Zahl C = 76,438 (O = 100) ab, d. i. **C = 12,230.**

3. Dumas[7]), 1838, analysierte gut kristallistertes Naphtalin und kam zu dem Schluß, daß das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs niedriger sein müsse, als die von Berzelius angegebene Zahl. Zu demselben Schlusse kamen Fownes 1839 und Mitscherlich 1844. Berzelius[8]) führte diese Nichtübereinstimmung auf Versuchsfehler zurück. Er führte 1839 eine neue Analyse des Bleicarbonats und eine Analyse des Bleioxalats aus, bei welcher er C = 76,405 oder C = 12,225 und C = 76,511 oder **C = 12,242** erhielt, so

daß er sich nicht befugt fand, seine alte Zahl zu ändern. Um diese Streitfrage zu lösen, mußten neue Untersuchungen ausgeführt werden.

4. Dumas und Stas[9]), 1841. In dieser klassischen Untersuchung, von der die Autoren selbst sagen „qu'à coup sûr on n'a jamais rien fait de pareil pour une détermination de cette espèce", wurden unter Beobachtung der verschiedensten Vorsichtsmaßregeln die dem Kohlenstoff entsprechenden zwei einfachen Körper, der Graphit und der Diamant, im Sauerstoff verbrannt und die gebildete Kohlensäure gewogen. Die beiden Arten des Graphits, der natürliche und der Hochofengraphit, wurden zuerst mit Kalihydrat bei Rotglut geschmolzen, dann mit Salzsäure ausgelaugt, getrocknet, mit Salzsäure und Königswasser ausgekocht und endlich nach dem Auswaschen und Trocknen im Chlorstrome durch 16—18 Stunden zur Weißglut erhitzt, wobei die letzten Spuren Kieselsäure und Eisen als Chloride weggingen. Beide Graphitsorten hinterließen trotzdem nach der Verbrennung in einigen Fällen geringe, meist 0,001 g, zuweilen 0,006 g betragende Rückstände, deren Menge von dem verbrannten Graphit in Abzug gebracht wurde. Auch der Diamant hinterließ in den meisten Fällen etwa 0,001 bis 0,002 g einer meist rötlichen Asche per Gramm. Der Sauerstoff wurde entweder im Glasrohr selbst aus Kaliumchlorat und Kupferoxyd entwickelt oder aus einem Gasometer in das Verbrennungsrohr geleitet und am Schlusse des Versuchs durch Luft verdrängt. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäurebimsstein getrocknet und dann in zwei Liebigschen Kugelapparaten und endlich in einem Rohr, welches zum Teil mit durch Kalihydrat befeuchtetem Bimsstein, zum Teil mit festem Kalihydrat gefüllt war, aufgefangen, welch letzterem noch ein Schwefelsäurebimssteinrohr, das zum Auffangen der dem Kalihydrat eventuell entnommenen Spuren von Wasser bestimmt war, folgte.

Anmerkung. Die Verfasser bemerken, daß 1 g Diamant 0,3 cm^3 Luft, die 0,4 mg wiegen, verdrängt, so daß 1 g Diamant in Luft im Vakuum 1,0004 g wiegt. Sie stellten ferner durch einen besonderen Versuch fest, daß das Kalihydrat bei der Absorption der Kohlensäure sein Volum in der Weise vergrößert, daß einem Gramm CO_2 eine Volumzunahme von 0,15 cm^3 entspricht, so daß die aus 1 g Diamant erhaltenen 3,666 g CO_2 ein Volum von 0,55 cm^3 einnehmen, und diesem Volum der verdrängten Luft kommt das Gewicht von 0,7 mg zu. Nun arbeiteten die Verfasser mit einer Wage, welche nur ganze Milligramme angab, so daß sie nur ausnahmsweise die Gewichte auf 0,5 mg anführen, und deshalb gelangen sie zu dem Schlusse, daß die obigen zu machenden zwei Korrektionen unter den Umständen, unter welchen sie arbeiteten, innerhalb der Unsicherheiten der Wägungen, liegen. „Es müßte zehnmal soviel Diamant verbrannt worden sein, damit unsere Wagen diese kleinen Mengen ohne Unsicherheit angezeigt haben konnten." Dies ist insofern richtig, als bei einer Bestimmung im ganzen 11 Wägungen, die nur auf ganze Milligramme genau waren, auszuführen waren, wodurch relativ große Wägungsfehler veranlaßt wurden, und nur ausnahmsweise wurden die schweren, stets einzeln gewogenen Kohlensäureapparate zusammen auf einer Fortinschen Wage gewogen. Die Verfasser erwähnen nicht die selbstverständliche Tatsache, daß, da 1 g des spezifisch viel leichteren Graphits im Vakuum 1,0005 g wiegt und das Gewicht der durch 3,666 g CO_2 in dem Kalihydrat verdrängten Luft 0,0007 g beträgt, die Gesamtkorrektion eine nur unbedeutende, viel kleinere, als beim Diamant ist.

Scott[10]), 1897, machte die Frage, wie groß die angeführte Korrektion in der Tat ist, zum Gegenstande einer sorgfältigen experimentellen Untersuchung, auf die wir weiter unten sub 15. ausführlicher zurückkommen. Er findet, daß die Korrektion für die durch die Volumzunahme des Kalihydrats, welche bei der Absorption der aus 1 g Kohlenstoff gebildeten Kohlensäure stattfindet, verdrängte Luft nicht 0,7 mg, wie Dumas und Stas angeben, sondern 2,5 mg beträgt. Scott hat diese Korrektion sowie die Vakuumkorrektion für die von den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verdrängte Luft an alle Data von Dumas und Stas, von Erdmann und Marchand (siehe 5.), von Roscoe (siehe 11.), Friedel (siehe 12.) und van der Plaats (siehe 13.) angebracht und sämtliche von ihnen erhaltene Resultate neu berechnet. Da die Summe der beiden Scottschen, auf das Atomgewicht des Kohlenstoffs von der Größenordnung C = 12 anzubringenden Korrektionen für den Graphit —0,0027 g, für den Diamant —0,0056 g und für die Kohle —0,0003 g beträgt, so haben wir diese Korrektionen an die von den angeführten Autoren erhaltenen Resultate gleich bei ihrer Mitteilung als „vakuum-korrigiert nach Scott" angewandt, da unsere Berechnungsweise von derjenigen von Scott etwas abweicht.

Im übrigen verweisen wir auf Scott unter 15.

Wir bemerken noch, daß die beim vierten Versuch mit dem künstlichen Graphit erhaltene Kohlensäuremenge von Dumas und Stas auf S. 23 der Originalabhandlung zu 5,365 g, auf S. 32 zu 5,369 g als aus der Summe der Wägungen der einzelnen Apparate bestimmt, aber zu 5,365 g, indem alle Apparate auf einmal gewogen wurden, welche Zahl von den Verfassern als die weniger günstige vorgezogen wird, angegeben wird. Erdmann und Marchand zitieren 5,369 g und ebenso Scott. Die Kohlensäuremenge beim vierten Versuch mit dem Diamanten ist laut Original 4,517 g, Clarke (S. 76) führt 4,519 g an. Dadurch erklären sich die kleinen Differenzen zwischen den Resultaten unserer Berechnung und denjenigen von Scott sowie von Clarke.

a) Dumas und Stas führten mit dem natürlichen Graphit fünf Versuche aus, wobei sie aus 0,994—1,471 g Graphit 3,645—5,395 g Kohlensäure erhielten, oder einem Teile Graphit entsprechen 2,6670—2,6710, im Mittel 2,6683 Teile Sauerstoff. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs,
in der Luft **C = 11,9927**
und korrigiert für das Vakuum nach Scott **C = 11,9990.**

b) In vier Versuchen wurden aus 0,992—1,660 g künstlichem Graphit 3,642—6,085 g CO_2 erhalten, oder einem Teil Graphit entsprechen 2,6654 bis 2,6744 Teile, im Mittel 2,66985 Teile Sauerstoff. Daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs in der Luft **C = 11,9857**
und vakuum-korrigiert nach Scott **C = 11,9830.**

c) In fünf Versuchen wurden 0,708—1,375 g betragende Mengen Diamant verbrannt und 2,598—5,041 g CO_2 erhalten, oder einem Teil Diamant entsprechen 2,6628—2,6695, im Mittel 2,6664 Teile Sauerstoff. Daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs, in der Luft **C = 12,0021**
und vakuum-korrigiert nach Scott **C = 11,9966.**

Die Verfasser selbst ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs genau C = 75,0 (O = 100) oder C = 6,000 (O = 8) beträgt und sehen darin eine Bestätigung der Hypothese (sie sagen „la loi") von Prout.

5. Erdmann und Marchand[11]), 1841, unternahmen ihre klassische Untersuchung über das Atomgewicht des Kohlenstoffs, welche, wie sie selbst sagen, eine Wiederholung der Arbeit von Dumas und Stas war, mit verfeinerten und vereinfachten Mitteln. Besonders die von ihnen benutzte Wage war empfindlicher, denn sie zeigte $^1/_{10}$ mg genau an, eine Seltenheit zu dieser Zeit, aber die Wägungen so voluminöser Apparate, wie die angewandten, durch Kompensation auszuführen, war eine damals noch unbekannte Sache. Korrektionen der Wägungen auf den luftleeren Raum oder für die Ausdehnung der Kalilauge bei der Absorption der Kohlensäure wurden nicht vorgenommen und deshalb führen wir neben den aus den Gewichten in der Luft berechneten Atomgewichtswerten auch die nach Scott (siehe 4. und 15.) auf das Vakuum reduzierten Werte an.

a) Verbrennung des Diamants. In fünf Versuchen wurden 0,7500 bis 1,6305 g betragende Mengen Diamant verbrannt und dabei wurden 2,7490 bis 5,97945 g Kohlensäure erhalten, oder einem Teil Diamant entsprechen 2,6596—2,6673, im Mittel 2,6637 Teile Sauerstoff. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs, in der Luft **C = 12,0133**
oder vakuum-korrigiert nach Scott **C = 12,0077.**

b) Mit Graphit wurden drei Verbrennungen des, wie nach Dumas und Stas gereinigten, natürlichen und eine Verbrennung des künstlichen Graphits ausgeführt, wobei aus 1,4505—1,8935 g Graphit 5,31575—6,9935 g Kohlensäure erhalten wurden, oder einem Teil Graphit entsprechen 2,6609 bis 2,6659, im Mittel 2,6636 Teile Sauerstoff. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs in der Luft **C = 12,0138**
oder vakuum-korrigiert nach Scott **C = 12,0111.**

Die Autoren zeigen, daß sich kein von dem obigen verschiedenes Atomgewicht ergeben haben würde, wenn das Silicium in den Diamanten als solches und nicht, wie sie annahmen, als Kieselsäure enthalten wäre.

Auch durch die Untersuchung von Erdmann und Marchand wurde sichergestellt, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs bedeutend kleiner ist als das von Berzelius angenommene, d. i. C = 75,054 (O = 100) gleich C = 12,0086 (O = 16) „oder fast genau C = 75,0 (entsprechend C = 12,0), und wir stehen nicht an, letztere Zahl für die richtige zu halten".

6. Liebig und Redtenbacher[12]), 1841. Wir erwähnen zunächst kurz, daß die Autoren aus den von Berzelius ausgeführten Analysen des Bleitartrats und Racemats das Atomgewicht C = 75,74 (O = 100) oder **C = 12,118** (O = 16) abgeleitet haben. Wir rechnen diese alte Zahl nicht um.

In ihren eigenen Versuchen berechneten Liebig und Redtenbacher das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus dem von ihnen ermittelten Silbergehalt des Silbersalzes der nachstehenden organischen Säuren.

a) Silberacetat. In fünf Analysen des Salzes wurden 64,610—64,624, im Mittel 64,6172 Proz. oder, vakuum-korrigiert, 64,6065 Proz. Silber gefunden. Mit den neuesten, modernen Atomgewichtswerten: Ag = 107,883, H = 1,00775 und O = 16 berechne ich das Atomgewicht des Kohlenstoffs

C = 12,039.

b) Silbertartrat. In fünf Analysen des Salzes wurden 59,287—59,299, im Mittel 59,2938 oder, vakuum-korrigiert, 59,2806 Proz. Silber gefunden. Daraus ergibt sich **C = 12,044.**

c) Silberracemat. In fünf Analysen des Salzes wurden der Silbergehalt desselben zu 59,283—59,292, im Mittel zu 59,2872 Proz. oder vakuum-korrigiert zu 59,2769 Proz. gefunden. Daraus ergibt sich das Atomgewicht

C = 12,050.

d) Silbermalat. In fünf Analysen des Salzes wurden 61,972—62,059, im Mittel 62,0106 Proz. Silber gefunden oder vakuum-korrigiert 62,0016 Proz. Daraus ergibt sich das Atomgewicht **C = 12,052.**

An diese Resultate knüpfte sich eine besonders für die damalige Zeit sehr interessante Diskussion an. Stas wendete mit Recht ein, daß die angeführten Silbersalze organischer Säuren bei ihrer Fällung Silbernitrat „mitreißen" oder, wie wir sagen, „okkludieren". Ferner kann sehr leicht entweder durch Verspritzen oder durch Verflüchtigung des Silbers beim Glühen ein Verlust an letzterem stattgefunden haben. Strecker[13]) berechnete aus den von Liebig und Redtenbacher erhaltenen Resultaten, unabhängig vom Atomgewicht des Silbers aus den Differenzen der Zusammensetzung der obigen Salze, auf Grund des Berzeliusschen Sauerstoff- und Wasserstoffwertes die Atomgewichte von Kohlenstoff und von Silber und fand Zahlen, die, auf O = 16 umgerechnet, C = 12,066 und Ag = 107,903 betragen. Besonders der letztere niedrige Silberwert ist sehr interessant.

7. Wrede[14]), 1842, berechnete das Atomgewicht aus dem Vergleich der Gasdichten der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Sauerstoffs, worüber wir in der zweiten Abteilung unter 5. referieren, und erhielt das Atomgewicht

C = 12,019.

Es ist interessant, daß Berzelius diesen Wert, C = 75,12 (O = 100), aber nicht den von Dumas, Stas, Erdmann und Marchand gefundenen an Stelle seines hohen Wertes angenommen hat.

8. Marignac[15]), 1846, führte, wie er sagt, die folgenden Analysen 1844 aus. Er bestimmte den Silbergehalt im Silberacetat und fand in seiner ersten Versuchsreihe in 3,3359 und 3,0527 g Silberacetat 2,1516 und 1,9727 g Silber oder 64,633 und 64,621, im Mittel 64,627 Proz. oder vakuum-korrigiert 64,609 Proz. Ag. Daraus folgt das Atomgewicht **C = 12,036.**

Marignac fand es unmöglich, geringe Verluste an Silber durch Verspritzen zu vermeiden, und er führte seine zweite Versuchsreihe unter solchen Vorsichtsmaßregeln (im geschlossenen Glasrohr) aus, daß jeder Verlust vermieden wurde. In drei Versuchen mit viel größeren Mengen erhielt er aus 24,717—31,734 g Silberacetat, welches ein-, zwei- oder dreimal umkristallisiert war, 15,983—20,521 g oder 64,665, 64,661 und 64,666, im Mittel 64,664 Proz. Silber. Die vakuum-korrigierte Zahl wird nicht angeführt, aber sie beträgt 66,646 Proz. Ag. Daraus ergibt sich das Atomgewicht

C = 11,9882.

Marignac gibt der Zahl von Dumas und Stas, C = 12,00, den Vorzug.

9. Maumené[16]), 1846, beabsichtigte auf Grund des Atomgewichts des Kohlenstoffs das Atomgewicht des Silbers zu bestimmen. Er bestimmte durch eine Verbrennung des Silberacetats und des Silberoxalats das Verhältnis zwischen dem rückständigen Silber und der gebildeten Kohlensäure.

a) Silberacetat. In fünf Versuchen wurden für 8,083—20,227 g Silber 6,585—16,475 g Kohlensäure oder für 100 Teile Silber 81,36—81,48, im Mittel 81,448 Teile Silber erhalten. Da einem Atom Ag zwei Molekeln CO_2 entsprechen, so ergibt sich daraus das Atomgewicht **C = 11,934.**

b) Silberoxalat. Da das Salz explosiv ist, so wurde es mit Sand gemischt verbrannt. In sechs Versuchen wurde für 8,674—17,754 g Silber 3,533—7,217 g Kohlensäure erhalten oder für 100 Teile Ag 40,59—40,81, im Mittel 40,718 Teile CO_2. Da einem Atom Ag eine Molekel CO_2 entspricht, so ergibt sich daraus das Atomgewicht **C = 11,928**.

Das letztere Salz war nicht frei von okkludiertem Silbernitrat. Bei der Verbrennung muß, infolge der unvollständigen Absorption der Kohlensäure, zu wenig derselben gefunden worden sein, denn die Kohlensäure geht durch mehrere Liebigsche Kaliapparate hindurch, wie schon Erdmann und Marchand fanden.

10. Stas[17]), 1849. Berzelius hatte die Resultate der Arbeit von Dumas und Stas (siehe 4.) einer sehr ungünstigen Kritik unterworfen und deshalb entschloß sich Stas dazu, das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach einer neuen, der Synthese des Wassers analogen Methode zu bestimmen. Zunächst beabsichtigte er, gewogene Mengen reinen Kohlenoxyds zu verbrennen und die entstehende Kohlensäure zu wägen, doch erlaubten die damaligen wissenschaftlichen Hilfsmittel nicht, den ersten Teil dieser Methode zu realisieren. Die Methode wurde demnach in der Weise modifiziert, daß unbekannte Mengen reinen Kohlenoxyds, welches in einem Gasometer, dessen Wasser alkalisches Zinnchlorür enthielt, um den Sauerstoff zu absorbieren, enthalten war, über eine gewogene Menge erhitztes Kupferoxyd geleitet wurde. Die Gewichtsabnahme der vor und nach dem Versuch evakuierten, das Kupferoxyd enthaltenden Glasröhre stellte die Menge des für die Reaktion $CO + O = CO_2$ verbrauchten Sauerstoffs vor und die Menge der gebildeten Kohlensäure ergab sich aus der Gewichtszunahme eines aus dem Original ersichtlichen, Kalilauge von 45° B, festes Kalihydrat und Schwefelsäurebimsstein enthaltenden Absorptionsapparates. Selbstverständlich wurden vor und hinter der Röhre mit Kupferoxyd Röhren mit Schwefelsäurebimsstein angebracht.

Ohne auf die zahlreichen Einzelheiten dieser klassischen Untersuchung einzugehen, bemerken wir, daß, wie aus einer in den Oeuvres Complètes auf S. 852 im Jahre 1894 nachträglich veröffentlichten Tabelle ersichtlich ist, sowohl die verbrauchte Sauerstoffmenge aus dem Kupferoxyd, als auch die erhaltene Menge der Kohlensäure, einer Vakuumreduktion unterworfen worden sind. Für die Kohlensäure wurde die von Dumas und Stas 1841 (siehe 4.) ermittelte, nach Scott (siehe daselbst und 15.) zu geringe Vakuumreduktion angewandt.

Stas führte acht Versuche aus. Der Sauerstoffverlust des Kupferoxyds betrug 8,327—24,360 g und die Menge der erhaltenen Kohlensäure betrug 22,900—67,003 g. Nach Clarke (S. 78) wurden durch einen Teil Sauerstoff 1,77994=1,75053 Teile, im Mittel 1,75029 Teile Kohlenoxyd verbrannt. Die einzelnen Versuche ergaben die folgenden Atomgewichtswerte des Kohlenstoffs, sowie den arithmetischen Mittelwert:

C = 12,0073	C = 12,0012	C = 12,0069
12,0014	12,0062	12,0085
12,0064	11,9990	Mittel: **C = 12,0046**.

Scott wendet auf die in den acht Versuchen erhaltene Summe der Kohlensäuremengen (von 350,050 g, sie betrug in der Luft aber nur 350,041 g) seine Vakuumkorrektion an und berechnet das Atomgewicht des Kohlenstoffs

zu C = 12,0351, wobei er bemerkt: „Die Notwendigkeit dieser Korrektion unterliegt, glaube ich, keinem Zweifel“ [18]).

Die Sache ist nicht so klar, wie Scott meint, sondern sie ist viel komplizierter, da Scott einen wichtigen Umstand übersehen hat. Stas hat, um zu prüfen, ob der von ihm angewandte Kohlensäureabsorptionsapparat die in denselben eingeleitete Kohlensäuremenge vollständig absorbiert und innerhalb welcher Fehlergrenzen dies geschieht, aus einer mit Natriumbicarbonat beschickten und außerdem eine lange Schicht Chlorcalcium enthaltenden Glasröhre eine bestimmte Menge Kohlensäure entwickelt, deren Menge aus der Gewichtsabnahme des auch vor dem Versuche mit Kohlensäure gefüllten, vor und nach dem Versuche evakuierten Rohres ermittelt wurde. Diese Kohlensäure wurde in dem sorgfältig gewogenen System von Kaliapparaten aufgefangen und die Gewichtszunahme des letzteren ermittelt. Im ersten Versuch betrug die Gewichtsabnahme der Sodaröhre 33,149 g in der Luft oder 33,144 g CO_2 im Vakuum, und die Gewichtszunahme der Kaliapparate 33,142—33,148 g in der Luft und 33,149 g CO_2 im Vakuum, so daß der Unterschied nur —0,002 g oder +0,005 g beträgt. Im zweiten Versuch betrug der Gewichtsverlust 27,071 g in der Luft gleich 27,067 g CO_2 im Vakuum, die Gewichtszunahme aber 27,070 g in der Luft gleich 27,071 g CO_2 im Vakuum, so daß der Unterschied nur +0,004 g beträgt.

Wäre die Scottsche Vakuumkorrektion in diesen beiden Fällen berechtigt, so hätte Stas infolge des Umstandes, daß durch die Volumzunahme der Kalilauge eine bedeutende Luftmenge verdrängt und so ein bedeutender Auftrieb des Kaliapparates verursacht würde, im ersten Falle 22,67 mg, im zweiten Falle 18,51 mg weniger Kohlensäure gefunden haben müssen! Stas fand aber, gleichwie man die unkorrigierten oder für das Vakuum korrigierten Gewichte berücksichtigt, daß die Gewichtsabnahmen der Kohlensäureentwicklungsröhre den Gewichtszunahmen des Kohlensäureabsorptionsapparates innerhalb weniger Milligramme entsprechen. Es wäre ein müßiges Unternehmen, die Frage, warum dies der Fall war, zu prüfen. Bevor diese Frage durch neue Experimente ihre Beantwortung findet, glauben wir dazu berechtigt zu sein, die Resultate der Versuche von Stas in der von ihm mitgeteilten Form wiederzugeben, wie wir dies oben getan haben.

11. Roscoe [19]), 1882, führte die Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennen von Kapdiamanten und Wägen der zurückgebliebenen Asche, sowie der gebildeten Kohlensäure, aus. Er führte sechs Versuche aus, wobei aus 0,4091—1,5287 g Cα 1,4978—5,6050 g CO_2 erhalten wurden. Einem Teil Cα entsprechen 2,6612—2,6675, im Mittel 2,6654 Teile Sauerstoff. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs in der Luft **C = 12,0057**
oder mit der Vakuum-Korrektion von Scott **C = 12,0001.**

12. Friedel [20]), 1884, erhielt bei der Verbrennung von 0,4705 und 0,8616 g Kapdiamant 1,7208 und 3,1577 g CO_2. Einem Teil Cα entsprechen 2,6628 und 2,6640, im Mittel 2,6634 Teile Sauerstoff. Daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs in der Luft **C = 12,0147**
und vakuum-korrigiert nach Scott **C = 12,0091.**

13. Van der Plaats [21]), 1885, ermittelte das Atomgewicht durch Verbrennen von natürlichem Graphit in drei Versuchen, Zuckerkohle in zwei Versuchen, Kohle aus Filtrierpapier in einem Versuch, wobei in jedem Falle der Aschengehalt in Abzug gebracht wurde. Die angewandten Mengen

Kohlenstoff betrugen 4,4017–19,1335 g und die erhaltenen Mengen Kohlensäure 16,1352—70,1336 g. Einem Teil Kohlenstoff entsprechen 2,6655 bis 2,6664, im Mittel 2,6660 Teile Sauerstoff. Daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs in der Luft **C = 12,0030**
oder mit der nach Scott —0,0013 betragenden Vakuumkorrektion **C = 12,0017.**

14. Hardin[22]), 1896, hatte die Absicht, durch genaue Analyse des sorgfältig gereinigten Silberacetats und Silberbenzoats das Atomgewicht des Silbers zu bestimmen. Die Salze wurden in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Cyankalium in Platinschalen elektrolysiert. Er fand mit den damals gebräuchlichen Atomgewichten C = 12,01, H = 1,008, N = 14,04 und O = 16 durch Analyse des Silberacetats Ag = 107,922, des Silberbenzoats Ag = 107,938 und des Silbernitrats Ag = 107,924.

Wir halten es, gleich Clarke, für zweckmäßiger, aus den von Hardin erhaltenen Resultaten das Atomgewicht des Kohlenstoffs (und des Stickstoffs, siehe III, 3, 17) zu berechnen. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

a) Analyse des Silberacetats. In zehn Versuchen wurden aus 0,32470—1,02495 g betragenden Mengen Silberacetat 0,20987—0,66250 g betragende Mengen von Silber, oder nach Clarke, 64,631—64,646, im Mittel 64,637 Proz. Ag erhalten. Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt nur 64,637 ± 0,0033 Proz. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs
C = 11,9999.

Die Grenzen der Genauigkeit der angewandten Methode ergeben sich wie folgt. Einem Fehler von ± 0,001 Proz. im Silbergehalt entspricht eine Abweichung von ± 0,0013 im Atomgewicht des Kohlenstoffs, also dem obigen mittleren Fehler von ± 0,0033 Proz. entspricht C = 11,9999 ± 0,0043.

b) Analyse des Silberbenzoats. In zehn Versuchen wurde aus 0,40858—1,00840 g Silberbenzoat 0,19255–0,47526 g Silber oder, nach Clarke, 47,118—47,133, im Mittel 47,125 Proz. Ag erhalten. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs **C = 12,0011.**

Da die mittlere Abweichung vom Mittel 47,125 ± 0,0046 beträgt und einem Fehler von ± 0,001 im Silbergehalt eine Abweichung im Atomgewicht von ± 0,0007 entspricht, so ist die nur der Unsicherheit der analytischen Resultate, aber nicht derjenigen der fundamentalen Atomgewichte entsprechende Unsicherheit der obigen Zahl: C = 12,0011 ± 0,0032.

Da beide Bestimmungsreihen mit nur verhältnismäßig geringen Substanzmengen ausgeführt werden konnten, so ist dem im Mittel zu C = 12,0005 resultierenden Atomgewicht kein besonders großes „Gewicht" beizulegen, zumal man bei der Elektrolyse von Silbersalzen, wie Richards mit seinen Mitarbeitern fand, nie „atomgewichtsreines" Silber erhält. Obwohl man umgekehrt aus dem nicht ganz genau bestimmten Atomgewicht des Kohlenstoffs und den obigen Resultaten das genaue Atomgewicht des Silbers nicht ableiten kann, so ist es doch eine interessante Bestätigung unseres neuen Silberwertes Ag = 107,883, daß die von Hardin erhaltenen Resultate mit demselben gut übereinstimmen.

15. Scott[10]), 1897, versuchte das Atomgewicht des Bariums durch Verbrennung von Bariumoxalat zu bestimmen. In seinen bisher nicht veröffentlichten Versuchen fand er, daß die ermittelten Verhältnisse $BaO:2CO_2$ und $CO:CO_2$ mit dem damals angenommenen Atomgewicht C = 12,011 (Clarke) nicht übereinstimmten. Er fand durch besondere Versuche, daß die bei der Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat eintretende Volumzunahme von

Dumas und Stas (siehe 4.) ungenau bestimmt wurde. Diese Chemiker fanden, daß 1 g CO_2, in Kalilauge absorbiert, das Volum derselben um nur 0,15 cm^3 vermehrt oder daß aus 1 g C 3,666 g CO_2 entstehen, die das Volum des Kalihydrats um 0,55 cm^3 vermehren, wodurch 0,7 mg Luft verdrängt werden. Scott fand, daß 1 g CO_2, in einer Lösung von Kalihydrat absorbiert, das Volum derselben um 0,57 cm^3 vermehrt, wodurch beim Wägen 0,684 mg Luft verdrängt werden. Er wendet diese Korrektion auf die Originaldata der Untersuchungen von Dumas und Stas (siehe 4.), Erdmann und Marchand (siehe 5.), Roscoe (siehe 11.), Friedel (siehe 12.) und van der Plaats (siehe 13.) an und unterwirft auch die Gewichte der verschiedenen allotropischen Formen des Kohlenstoffs den folgenden Vakuumkorrektionen für 1 Gramm: Diamant ($d = 3,5$) 0,34 mg, Graphit ($d = 2,25$) 0,53 mg und Zuckerkohle ($d = 1,83$) 0,66 mg.

Die von Scott zur Berechnung der unkorrigierten und der auf das Vakuum korrigierten Atomgewichtswerte des Kohlenstoffs aus den von den angeführten Experimentatoren erhaltenen Daten angewandte Methode weicht von der von uns benutzten Rechnungsmethode prinzipiell ab, denn Scott nimmt z. B. bei den Versuchen von Dumas und Stas die Summe der Gewichtsmengen des natürlichen, des künstlichen Graphits und des Diamants, sowie die Summe der in allen 14 Versuchen erhaltenen Kohlensäure in Rechnung und berechnet daraus je einen Wert für das unkorrigierte und für das korrigierte Atomgewicht des Kohlenstoffs. Gegen ein solches, auch von L. Meyer und Seubert, sowie von Ostwald angewandtes Rechnungsverfahren haben wir schon im Bd. II, 1, S. 26 protestiert und es hat sich seitdem wiederholt gezeigt, daß das Atomgewicht nicht genauer bestimmt wird, je größer die Substanzmengen sind, mit denen man arbeitet! Wir führen neben den Resultaten der Berechnungen von Scott die von uns erhaltenen Resultate an, die wir in der Weise berechnet haben, daß wir, wie gewöhnlich, aus jedem einzelnen Versuch die Verhältniszahl und aus ihrem arithmetischen Mittel das arithmetische Mittel des Atomgewichts abgeleitet haben. In Scotts sowie in unseren Daten wird nachstehend bei der Berechnung des endgültigen arithmetischen Mittels dem von jedem Experimentator oder Experimentatorenpaar erhaltenen Mittelwert das gleiche „Gewicht" beigelegt.

Atomgewicht des Kohlenstoffs, abgeleitet aus dem Verhältnis $C:CO_2$.

	Unkorrigiert		Korrigiert	
	Scott	Brauner	Scott	Brauner
Dumas und Stas	11,9975	11,9935	11,9938	11,9898
Erdmann und Marchand	12,0093	12,0136	12,0054	12,0094
Roscoe	12,0029	12,0057	11,9973	12,0001
Friedel	12,0112	12,0147	12,0056	12,0091
Van der Plaats	12,0031	12,0030	12,0018	12,0017
Mittel:	12,0048	12,0060	12,0008	12,0020

Man sieht, daß sich eine Abweichung in der dritten Dezimalstelle des Atomgewichtswertes zeigt, je nachdem man die Berechnung der Mittelwerte nach der von uns für unrichtig oder für richtig gehaltenen Methode ausführt. Gibt man jedoch jedem der einzelnen 37 ausgeführten Versuche das gleiche

Gewicht, so kommen die weniger genauen von Dumas und Stas erhaltenen Resultate zu sehr zur Geltung und der so erhaltene Mittelwert wird C = 11,9989. Unter Ausschluß der Resultate von Dumas und Stas würde man dagegen C = 12,0049 erhalten. Nicht so glücklich wie bei dieser Berechnung war Scott, indem er seine Vakuumkorrektion für die durch die Volumzunahme der Kalilauge bedingte Luftverdrängung auf die Resultate der von Stas 1849 (siehe 10.) ausgeführten Arbeit anwandte, in welcher das Verhältnis (CuO—Cu) : CO_2 bestimmt wurde, denn wir haben schon unter 10 gezeigt, daß direkte, von Stas ausgeführte Versuche der Berechtigung der Anwendung einer solchen Korrektion, welche zu dem Atomgewichtswert C = 12,0351 führen würde, widersprechen.

Scott hat ferner noch eine weitere Versuchsreihe ausgeführt, um die folgende Korrektion zu ermitteln. Stas, 1849 (siehe 10.), verbrannte das Kohlenoxyd, indem er dasselbe über ein Kupferoxyd leitete, welches durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt war. Ein solches Oxyd okkludiert nach Richards[23]) bekanntlich Stickstoff und seine Verbindungen bezw. Sauerstoff, sowie Spuren von Kohlensäure. Scott unternahm zahlreiche neue Versuche, um die Menge der vom Kupferoxyd okkludierten Gase, sowie ihre Zusammensetzung zu bestimmen und gelangt zu dem Schlusse, daß das von Stas angewandte Kupferoxyd 0,007 Proz. Stickstoff enthalten haben muß. Dieser Stickstoff geht bei der Reduktion des Kupferoxyds gleichzeitig mit dem Sauerstoff weg und es müssen deshalb von dem Gesamtgewicht des Sauerstoffs, von 128,367 g, die das Kupferoxyd abgegeben hatte, 0,045 g Stickstoff in Abzug gebracht werden. Nach Anbringung dieser Korrektion wird das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 12,050 (statt C = 12,0046 wie Stas fand). Wird dieser Korrektion noch die Kalilauge-Vakuumkorrektion hinzugefügt, so würde sich aus den zitierten Versuchen von Stas der doppelt korrigierte Wert C = 12,0851 ergeben. Sollte Stas wirklich so schlecht gearbeitet haben?

Die Schlußfolgerung, zu der Scott gelangt, ist die, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs, insofern es aus der Verbrennung des Kohlenstoffs abgeleitet wurde, sich zu dem Atomgewicht des Sauerstoffs, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, genau wie 12 : 16 verhält.

Scott glaubt in seiner Abhandlung gezeigt zu haben, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs keineswegs zu den am genauesten bestimmten Atomgewichten gehört und daß eine sorgfältige Revision desselben dringend notwendig erscheint; doch ist seit dem Jahre 1896 keine weitere Untersuchung darüber ausgeführt worden.

Zweite Abteilung: Physikalisch-chemische (statische) Methoden.

1. Die Methoden, durch welche sowohl Dalton als auch Gay-Lussac zu ihren Schlüssen über die Zusammensetzung des Kohlenoxyds und der Kohlensäure gelangt sind, waren ebenfalls volumetrische. Über die von Gay-Lussac, 1808, erhaltenen Resultate haben wir schon in der Einleitung berichtet.

2. Wollaston[2]), 1814, leitet seine Zahl aus den von Biot und Arago ausgeführten Dichtebestimmungen der Kohlensäure, d = 1,5196 und des Sauerstoffs d = 1,1036 (Luft = 1) ab und erhält **C = 12,064.**

3. Berzelius[3]), 1814—1819, war mit dem in der ersten Abteilung erwähnten, aus der Analyse des Bleicarbonats abgeleiteten Atomgewicht nicht zufrieden und deshalb leitete er dasselbe aus den von Biot und Arago ausgeführten Dichtebestimmungen $dCO_2 = 1{,}51961$ $dO = 1{,}10359$ ab. Er erhält den Wert **C = 12,063.**
Im Jahre 1819 bestimmte er mit Dulong die Dichten der beiden Gase mit größerer Genauigkeit zu $dCO_2 = 1{,}524$ und $dO = 1{,}1026$ und berechnet daraus das Atomgewicht **C = 12,230.**

4. Thomson[24]), 1836, fand $dCO_2 = 1{,}52673$. Er nimmt an, daß die $dO = 1{,}1111$ beträgt, da die Luft eine 20 Proz. O enthaltende Verbindung ist und berechnet das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu C = 75 (O = 100). Daraus folgt **C = 12,000.**

5. Wrede[14]), 1842. Diese Untersuchung wurde auf Berzelius' Veranlassung ausgeführt, der endlich die Richtigkeit seines zu hoch angenommenen Atomgewichtes des Kohlenstoffs zu bezweifeln begann. Während die früher angeführten Forscher annahmen, daß gleiche Volume von Gasen bei normalem p und t eine gleiche Anzahl von kleinsten Teilchen, Atomen, Äquivalenten oder Molekeln enthalten, berücksichtigte Wrede die Tatsache, daß bei der Bildung der vor kurzem als kondensierbares Gas erkannten Kohlensäure aus dem Sauerstoffgas dieselbe eine gewisse kleine Zusammenziehung erleiden muß, die ihr spez. Gewicht erhöht (Berzelius[25])). Deshalb wurde von Wrede die Abweichung des Kohlensäuregases vom Boyle-Mariotteschen Gesetz berücksichtigt. Er bestimmte die Dichte des Sauerstoffs, des Kohlenoxyds und der Kohlensäure, wobei das der letzteren bei ungleichen Druckgraden, die niedriger waren als der gewöhnliche Atmosphärendruck, bestimmt wurde. Das spez. Gewicht des Kohlensäuregases fand er $dCO_2 = 1{,}5201 \left(\frac{1 + 0{,}0049\,p}{1 + \alpha t}\right)$ und das des Kohlenoxyds $dCO = 0{,}96779$ und ferner des Sauerstoffs $dO = 1{,}1052$. Aus dem Vergleich der spez. Gewichte findet er a) aus $dCO_2 : dCO$, C = 75,22, b) aus $dCO : dO$, C = 75,06 und c) aus $dCO : dO$, C = 75,12, im Mittel C = 75,13. Ersetzt man nach Berzelius den alten Rudbergschen Ausdehnungskoeffizienten der Luft durch den neuen von Magnus und von Regnault bestimmten Wert für Luft und für Kohlensäure, so erhält man statt der obigen Werte a) C = 75,14, b) C = 75,11 und c) C = 75,12, im Mittel C = 75,12 (O = 100) und, für O = 16 umgerechnet, ist das Atomgewicht **C = 12,019.**
Dieser Zahl hat Berzelius, als ein Gegner der Proutschen Hypothese, vor derjenigen von Dumas und Stas, C = 75,0 oder C = 12,00, den Vorzug gegeben.

6. Leduc[26]), 1893, leitet das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus der Dichte des Kohlenoxyds ab. Er fand als Mittel von drei Versuchen $dCO = 0{,}96702$. Angenommen, daß dieses Gas bei 0° dasselbe Molekularvolumen (siehe unten Methode d)) besitzt, wie der Sauerstoff, dessen Dichte nach Leduc $dO = 1{,}1050$ beträgt, so erhält man aus dem Verhältnis $O_2 : CO = 1{,}1050 : 0{,}96702 = 32 : x$, das $x = 28{,}0042$, und daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs **C = 12,0042.**

Bemerkung. Um verständlich zu machen, nach welchen Methoden die vorhergehende Zahl sowie die weiter unten folgenden Atomgewichtszahlen abgeleitet wurden, müssen wir darauf aufmerksam machen, daß man bei den

Bestimmungen der Dichten der Gase, wenn man die erhaltenen Werte auf $O_2 = 32$ bezieht, nur „rohe" Molekulargewichte enthält, da das Gesetz von Avogadro nur für ideale Gase gilt. Es ist ein Grenzgesetz. Die Resultate der modernen physikalisch-chemischen Untersuchungen haben es möglich gemacht, die Abweichungen der Gase von dem Gesetz von Avogadro zu ermitteln und so aus den „rohen" Molekulargewichten die wahren Molekulargewichte sowie aus diesen die Atomgewichte der Elemente, die in diesen Gasen enthalten sind, zu berechnen.

Die dazu dienenden Methoden: a) der Reduktion der kritischen Konstanten auf 0°, b) die Methode der Grenzdichten, c) die Methode der korrespondierenden Gasdichten und d) die Methode der Molekularvolume haben wir bei der Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs im Bd. III, 3, S. 23—28 eingehend besprochen und müssen darauf hier nur verweisen.

Die Ableitung des Atomgewichts des Kohlenstoffs wurde von Leduc, siehe oben, nach der Methode der Molekularvolume ausgeführt.

7. Berthelot[27]), 1898. Nach der Methode der Grenzdichten berechnet Berthelot das Molekulargewicht des CO = 28,0068. Daraus folgt das Atomgewicht des Kohlenstoffs **C = 12,0068.**

8. Rayleigh[28]), 1905, bediente sich ebenfalls der von ihm durch viele geistreiche Versuche ausgearbeiteten Methode der Grenzdichten. Er findet, wenn Sauerstoff 32 ist, die bei 0° für Atmosphärendruck berechnete Dichte für CO = 28,000, für äußerst geringen Druck CO = 28,003 und für die Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck $CO_2 = 44{,}268$, für äußerst geringen Druck $CO_2 = 44{,}014$. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs läßt sich aus diesen Ergebnissen auf drei Wegen finden:

a) CO = 28,003 — O = 16,000 ergibt das Atomgewicht C = 12,003,
[b) $CO_2 = 44{,}014 - O_2 = 32{,}000$ ergibt das Atomgewicht C = 12,014],
[c) 2CO = 56,006 — $CO_2 = 44{,}014$ ergibt das Atomgewicht C = 11,992].

„Es wird deutlich sein, daß die Zahl für die Kohlensäure zu hoch ist, um gutes Übereinstimmen zuzulassen. Wenn wir die Annahme machen wollten, die richtige Zahl für die Kohlensäure sei 44,004, so würden wir durch die zweite Methode 12,004 und durch die dritte 12,002 finden, was untereinander und auch mit dem Ergebnis der ersten Methode gut übereinstimmen würde." Rayleigh hält diese zwei Methoden nicht für sehr vorteilhaft zur Berechnung des Atomgewichts vom Kohlenstoff. Wir können aus Rayleighs Untersuchungen das Atomgewicht ableiten zu **C = 12,003.**

9. Guye[29]), 1905 und 1906, bediente sich zur Ermittelung der Abweichungen vom Gesetz von Avogadro der unter a) angeführten Methoden der Reduktion der kritischen Konstanten auf 0°. Aus den von Wróblewski und von Olszewski ermittelten kritischen Konstanten des Kohlenoxyds und dem Gewicht eines Normalliters des Gases L = 1,2504 (Rayleigh) und L = 1,2501 (Leduc) berechnet Guye Werte für das Molekulargewicht, welche im Mittel zu dem folgenden Atomgewicht des Kohlenstoffs führen

C = 12,001.

Aus den von Amagat, sowie von Keesom ermittelten kritischen Konstanten der Kohlensäure und der Dichte L = 1,9768 (Guye und Pintza) sowie L = 1,9769 (Rayleigh) berechnet Guye für das Molekulargewicht Werte, aus denen sich als Mittelwert das Atomgewicht des Kohlenstoffs ergibt zu **C = 12,003.**

Endlich gibt Guye als Resultat einer analogen Berechnung aus der Dichte und den kritischen Konstanten des Acetylens das Atomgewicht des Kohlenstoffs an zu **C = 12,002.**

Der Mittelwert der drei von Guye angeführten Zahlen ist **C = 12,002.**

Übersicht.

Erste Abteilung. Gravimetrische (dynamische) Methoden.

Autor	Jahr	Verhältnis		Atomgewicht des Kohlenstoffs (O = 16)
Berzelius . . .	1814	$CO_2 : PbO$		12,026
Berzelius . . .	1839	$PbCO_3 : PbO$ und $PbC_2O_4 : PbO$		12,242
Dumas und Stas	1841	a) natürl. Graphit, $C_\beta : CO_2$		11,9927
			korr. nach Scott	11,9990*
		b) künstl. Graphit, $C_\beta : CO_2$		11,9857
			korr. nach Scott	11,9830*
		c) Diamant, $C_\alpha : CO_2$		12,0021
			korr. nach Scott	11,9966*
Erdmann und Marchand . .	1841	a) Diamant, $C_\alpha : CO_2$		12,0133
			korr. nach Scott	12,0077*
		b) Graphit, $C_\beta : CO_2$		12,0138
			korr. nach Scott	12,0111*
Berzelius . . .	1841	Analyse von Bleisalzen org. Säuren		12,118
Liebig und Redtenbacher	1841	a) $C_2H_3O_2Ag : Ag$		12,039
		b) $C_4H_4O_6Ag_2 : 2Ag$		12,044
		c) $C_4H_4O_6Ag_2 : 2Ag$		12,050
		d) $C_4H_5O_5Ag_2 : 2Ag$		12,052
Marignac . . .	1846	a) $C_2H_3O_2Ag : Ag$		12,036
		b) dito einwandfreie Versuche		11,9882
Maumené . . .	1846	a) $C_2H_3O_2Ag : Ag : CO_2$		11,934
		b) $C_2O_4Ag_2 : 2Ag : 2CO_2$		11,928
Stas	1849	$(CuO—Cu) : CO$ Originalangabe		12,0046
Roscoe	1882	$C_\alpha : CO_2$		12,0057
			korr. nach Scott	12,0001*
Friedel	1884	$C_\alpha : CO_2$		12,0147
			korr. nach Scott	12,0091*
Van der Plaats	1885	$C_\beta : CO_2$ u. $C_\gamma : CO_2$		12,0030
			korr. nach Scott	12,0017*
Hardin	1896	a) $C_2H_3O_2Ag : Ag$		11,9999*
		b) $C_7H_5O_2Ag : Ag$		12,0011*

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische (statische) Methoden.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Kohlenstoffs (O = 16)
Wollaston . .	1814	Berechnet aus $dCO_2 : dO_2$	12,064
Berzelius . . .	1814	dasselbe	12,063
Berzelius mit Dulong . . .	1819	Aus der Neubestimmung dess. Verh.	12,230
Thomson . . .	1836	ebenfalls	12,000
Wrede	1842	$dCO_2 : dCO : dO_2$, korrigiert	12,019
Leduc	1893	$dCO : dO_2$, Meth. d. Molekularvol.	12,0042*
Berthelot . . .	1898	dasselbe, Meth. d. Grenzdichten	12,0068*
Rayleigh . . .	1905	dCO, dCO_2, dO_2, Meth. d. Grenzdicht.	12,003*
Guye . .	1905—06	dCO } Reduktion d. kritisch. Konstant.	12,001*
		dCO_2 }	12,003*
		dC_2H_2 }	12,002*
		Mittelwert der drei Zahlen	12,002*

Schlußfolgerung. Den endgültigen Mittelwert für das Atomgewicht des Kohlenstoffs leiten wir aus den mit einem * bezeichneten Werten ab. Wir haben schon unter 15. gezeigt, daß der Mittelwert der aus der Verbrennung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs erhaltenen und nach Scott auf das Vakuum korrigierten Werte, nach der nicht ganz richtigen Berechnung von Scott C = 12,0008, nach unserer richtigeren Methode berechnet C = 12,0020 beträgt. Die von Hardin erhaltenen Zahlen können als diesen Wert bestätigend angesehen werden; ihre Genauigkeit geht nicht so weit, um das Gegenteil zu tun. Der Mittelwert der Versuche von Hardin beträgt C = 12,0005, und wird aus ihm und den Resultaten der Verbrennungen des Kohlenstoffs der Mittelwert gezogen, so resultiert C = 12,0018 oder ebenfalls 12,002. Dieser Wert stimmt auch mit den besten aus den physikalisch-chemischen Bestimmungen abgeleiteten Resultaten recht gut überein. Wir haben schon unter 15. darauf hingewiesen, daß die Genauigkeit unseres Atomgewichts des Kohlenstoffs nicht als zu groß angenommen werden darf, da es nicht zu den am genauesten bestimmten Atomgewichten gehört und daß eine mit den modernsten Mitteln sorgfältig ausgeführte Revision desselben dringend notwendig erscheint.

Als Atomgewicht des Kohlenstoffs nehmen wir die Zahl

C = 12,002 (II)

an, mit einer Unsicherheit, die einige Einheiten der dritten Dezimalstelle betragen kann, d. i. sie ist auf weniger als $^1/_{10000}$ ihres Wertes genau bestimmt. Clarke berechnete 1897 C = 12,011, ohne die Korrektion von Scott gekannt zu haben. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt seit ihrem Bestehen (1899) C = 12,00 an.

Literatur.

1) Gay-Lussac, Ostwalds Klassiker Nr. 42, S. 28—29, 1808.
2) Wollaston, Phil. Trans. **104**, 20, 1814.
3) Berzelius, Gilb. Ann. **38**, 197; Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. V, 116, 1811.
4) Berzelius, Thomsons Annals of Philosophy III, 59, 1814.
5) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., S. 1197, 1845.
6) Berzelius und Dulong, Ann. chim. phys. **15**, 392, 1819.
7) Dumas, Pogg. Ann. **44**, 110, 1838.
8) Berzelius, Lieb. Ann. **38**, 195, 1841.
9) Dumas und Stas, Ann. chim. phys. (3) **1**, 5—38; Stas, Oeuvres Complètes I, 235—286, 1841.
10) Scott, Journ. Chem. Soc. **1897**, 550—564, 1897.
11) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **23**, 159—173, 1841.
12) Liebig und Redtenbacher, Lieb. Ann. **38**, 137, 1841.
13) Strecker, Lieb. Ann. **38**, 139, 1841.
14) F. v. Wrede, Berzelius' Jahresbericht **22**, 72, 1842; Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., 3. Bd., S. 1198, 1845.
15) Marignac, Oeuvres Complètes I, 183, 1846. Die Arbeit trägt den Titel: „Sur le poids atomique du chlore".
16) Maumené, Ann. chim. phys. (3) **18**, 41, 1846.
17) Stas, Oeuvres Complètes I, 287—308, 1849.
18) Scott, l. c. unter 10, S. 559.
19) Roscoe, Compt. rend. **94**, 1180, 1882.
20) Friedel, Bull. Soc. Chim. (2) **41**, 100, 1884.
21) van der Plaats, Compt. rend. **100**, 52, 1885.
22) Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 990, 1896.
23) Richards, Proc. Amer. Acad. **26**, 284—289, 1887.
24) Thomson, Records of General Science by R. D. Thomson, 1836, 179, zitiert bei Becker, S. 29, 1836.
25) Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., 3. Bd., S. 1175, 1845.
26) Leduc, Compt. rend. **115**, 1072, 1893.
27) D. Berthelot, Compt. rend. **126**, 954, 1130; Journ. de Physique 1898.
28) Rayleigh, Zeitschr. phys. Chem. **52**, 730, 1905.
29) Guye, Journal de Chimie physique **3**, 321—354, 1905 und **4**, 174—185, 1906.

4. Mai 1908. Brauner.

Kohlenstoff.

Allgemeines. Der Kohlenstoff ist eines der wichtigsten Elemente. Die Art und Weise seines Vorkommens in seinen verschiedenen Verbindungen ist von einer Mannigfaltigkeit, wie sie von keinem anderen Elemente erreicht wird. Eine der wesentlichsten Eigenschaften des Kohlenstoffs ist die, mit einer Anzahl anderer Stoffe: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel sowie in geringerer Menge mit einigen anderen Elementen in der verschiedensten Weise sich zu verbinden. Die große Anzahl der so entstehenden Substanzen wird noch bedeutend erhöht durch die Eigenschaft des C-Atoms, mit anderen C-Atomen zu komplizierten, kettenförmigen, verzweigten und ringförmigen Systemen zusammenzutreten. Als das eigentliche Grundelement aller dieser für das organische Leben notwendigen Verbindungen ist der Kohlenstoff somit als der wesentlichste Träger desselben zu betrachten. Die Kenntnis dieser zahlreichen Substanzen bildet das Arbeitsgebiet der „Organischen Chemie". In die hier zu gebende Besprechung der anorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs sollen nur einige wenige einfache organische Verbindungen übernommen werden, als Repräsentanten besonders wichtiger Körperklassen, z. B. der Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren. Außerdem soll kurz auf einige Eigentümlichkeiten organischer Körper hingewiesen werden, soweit dies zur Erläuterung gewisser Eigenschaften des Elementes geboten erscheint.

Eine zweite wichtige Eigenschaft des Kohlenstoffs, welche hier im besonderen besprochen werden soll, ist seine Verwendung als Energieüberträger. In den ungeheuren Steinkohlenlagern der Erdoberfläche liegen die seit Jahrtausenden der Erde zugestrahlten Energiemengen der Sonne vor uns, welche bei der Verbrennung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff der Luft in Form von Wärme, die ihrerseits wieder teilweise in andere Energieformen verwandelbar ist, nutzbar gemacht werden können.

Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich in der Natur sowohl in elementarem Zustand, in Gesteinen und Meteoriten als auch in Verbindungen. Der elementare Kohlenstoff kommt in drei Modifikationen vor, von denen nur der Diamant als ein einheitlicher, wohl definierter Körper aufzufassen ist, während zu den Graphiten und in noch stärkerem Maße zu den amorphen Kohlen eine Reihe kohlenartiger Substanzen zu rechnen sind, welche allerdings eine Anzahl gleichartiger Klasseneigentümlichkeiten haben, deren spezielle Eigenschaften dagegen häufig große Verschiedenheiten aufweisen. Von den natürlich vorkommenden Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs kommt das Kohlendioxyd CO_2 als regelmäßiger Bestandteil der Atmosphäre, im Wasser gelöst und in den Exhalationen der Vulkane vor; das Kohlenoxyd CO ebenfalls in letzteren und als unvollständiges Verbrennungsprodukt der Kohlen in der Luft größerer

Städte. An Metalloxyde gebunden in Form von Carbonaten beteiligt sich der Kohlenstoff an dem Aufbau der festen Erdrinde. Außerdem bildet er in seinen organischen Verbindungen die Körpersubstanz der Fauna und Flora.

Die Beteiligung des Kohlenstoffs an der Zusammensetzung des Erdkörpers ist nach einer Schätzung von Clarke[1]) nur gering. Sie beträgt etwa 0,22 Proz.

In der Sonne wurde das Vorhandensein des Elementes spektroskopisch nachgewiesen[2, 3]).

Verwendung. Die hauptsächlichste Verwendung des Kohlenstoffs beruht auf seiner schon angedeuteten Eigenschaft, mit Sauerstoff unter Entbindung großer Energiemengen zu verbrennen. Dieselbe wird entweder zur Erzeugung von Wärme und anderer Energiearten ausgenutzt (als festes, flüssiges und gasförmiges Heizmaterial für Maschinen) oder zur Lösung von Sauerstoffverbindungen als Reduktionsmittel in der Metallurgie. Eine Reihe physikalischer Eigenschaften des Kohlenstoffs findet ausgedehnte Verwendung, seine Unschmelzbarkeit macht ihn geeignet als Gefäßmaterial bei chemischen Prozessen bei sehr hohen Temperaturen. In einigen seiner Modifikationen leitet der Kohlenstoff gut die Elektrizität und stellt dann ein ausgezeichnetes Elektrodenmaterial dar, seine Unangreifbarkeit macht ihn bei vielen elektrolytischen Prozessen unersetzlich. Die Fähigkeit, gelöste und gasförmige Stoffe auf der Oberfläche zu adsorbieren, ist zwar eine allgemeine physikalische Eigenschaft der festen Körper; einige Kohlearten zeigen jedoch diese Adsorptionseigenschaften in so ausgeprägtem Grade, daß von ihnen technisch vielfach zu Reinigungsprozessen Gebrauch gemacht wird. Hiermit stehen auch die in der chemischen Industrie in mannigfaltigster Weise ausgenutzten katalytischen Eigenschaften der Kohle in Beziehung. Auf die speziellere Verwendung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen soll bei der Besprechung in den einzelnen Fällen eingegangen werden.

Elementarer Kohlenstoff im allgemeinen. Wie schon hervorgehoben wurde, kommt der Kohlenstoff in drei verschiedenen allotropen Modifikationen vor, von denen nur der Diamant aus reinem Kohlenstoff besteht. Die Reinigung der anderen Formen sowie die Reindarstellung der künstlichen Kohlen ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, so daß als Grundlage der Atomgewichtsbestimmungen die Verbrennung des Diamanten zu Kohlensäure angenommen wird. Als vierwertiges Element verbindet sich ein Atom C mit 2 Atomen Sauerstoff zu einem Molekül Kohlensäure, und zwar geben 12,00 Teile C mit 32,00 Teilen O 44,00 Teile CO_2. Nur dieses quantitative Verhältnis ist das Kriterium, daß reiner Kohlenstoff vorliegt. Bei fortgesetzter Reinigung nähern sich die Analysenzahlen für Graphit und amorphe Kohlen diesem Wert.

Über die Molekulargröße des festen Kohlenstoffs ist nichts Sicheres bekannt. Die Tatsache jedoch, daß es verschiedene Arten von amorpher Kohle gibt, deren Eigenschaften kontinuierlich ineinander übergehen, spricht dafür, daß das Molekulargewicht ein wechselndes ist. Je länger man nämlich die Kohle einer hohen Temperatur aussetzt und je höher diese ist, um so mehr nähern sich die physikalischen Eigenschaften der amorphen Kohle denjenigen des Graphits. Das spez. Gew., die Leitfähigkeit für Wärme und Elekrizität wachsen. Die schwarze Farbe geht in Grau über und die Entzündungstemperatur steigt. Da nun der C in seinen Verbindungen die Eigenschaft hat, mit anderen C-Atomen zu Ringen und Ketten zusammenzutreten, so ist es wahrscheinlich, daß er hierzu auch im elementaren Zustand befähigt ist.

Organische Verbindungen polymerisieren sich gern mit steigender Temperatur, so daß vielleicht die stärker erhitzte Kohle ein höheres Molekulargewicht hat, als die bei tiefer Temperatur abgeschiedene. Eine Vermutung über die Molekulargröße des C-Moleküls läßt die Beobachtung von Schulze[4]) zu, daß bei der Oxydation von Holzkohle, chemisch erzeugtem Kohlenstoff und von Graphit mit alkalischer Permanganatlösung und anderen Oxydationsmitteln, Mellitsäure und Benzolhexacarbonsäure entsteht. Analog der Entstehung der Phtalsäure durch Oxydation des Naphtalinkerns kann man annehmen, daß die Mellitsäure durch Zerstörung von drei mit einem Benzolkern verbundenen anderen Benzolkernen entstanden sein kann, so daß im amorphen Kohlenstoff ein solcher Komplex von 18 Atomen schon präformiert ist.

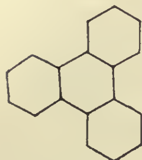


Fig. 1.

Die Versuche, welche von Jüptner, Roozeboom[5]) u. a. angestellt wurden, das Molekulargewicht des Kohlenstoffs aus seinen Lösungen in Eisen zu bestimmen führten zu keinem eindeutigen Resultat, da die Mischkristalle, die sich zwischen 1650 und 1250^0 bilden, möglicherweise nicht einatomigen elementaren Kohlenstoff, sondern Cementit, Fe_3C, enthalten.

Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System. Valenz. Der Kohlenstoff ist das erste Glied der vierten Gruppe des periodischen Systems. Der chemische Charakter des Elementes ist deutlich der eines Metalloids; mit steigendem Atomgewicht nehmen die anderen Elemente der Gruppe Silicium (28,4), Germanium (72,5), Zinn (119) und Blei (206,9) immer positiveren Charakter an.

Als Element der vierten Gruppe ist der Kohlenstoff in der weitaus größten Zahl seiner Verbindungen vierwertig. In einigen wenigen Fällen ist er zweiwertig. Die in neuester Zeit vermutete Dreiwertigkeit des C soll später diskutiert werden. Die große Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, die einfache stufenförmige Veränderung ihrer Eigenschaften beim Eintritt und Austritt anderer Elemente, die durchsichtige Entstehung derselben aus anderen einfacheren Verbindungen brachte es mit sich, daß gerade bei diesem Element die Erscheinungen der Valenz am eingehendsten studiert wurden.

Die Eigentümlichkeiten der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welche ihren charakteristischsten Ausdruck allerdings in den organischen Körpern finden, sind von van't Hoff in seinen „Ansichten über die organische Chemie" in 5 Punkten zusammengefaßt worden[6]):

1. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs bedingt es, daß die Derivatenzahl der Kohlenstoffverbindungen eine sehr große ist.

2. In Zusammenhang mit der hohen Valenz vergrößert die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verketten, die Anzahl der möglichen C-Verbindungen ganz außerordentlich*).

3. Die Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems Li, Be, B, C, N, O, F läßt ihn gleichsam am Wendepunkte der Affinitätsunterschiede stehen, indem rechts von ihm die ausgesprochen negativen, links die positiven Elemente sich befinden. Diese Eigenart macht ihn befähigt, mit fast allen anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Auch

*) Auch das Schwefelatom hat die Fähigkeit, sich mit einem anderen zu verketten, jedoch bleibt die Kette stets nur zweiwertig, während die Wertigkeit der Kohlenstoffketten mit wachsender Länge immer steigt.

die Verbindungsfähigkeit mit gleichartigen Atomen erklärt sich hieraus. Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Chlor hält er in fast gleich energischer Weise fest; aber einmal von den anderen losgetrennt, wird er durch seine Selbstsättigung einer der inaktivsten Körper. Aus dieser fast gleichgroßen Neigung zu verschiedenen Atomen und Atomgruppen folgt auch die Fähigkeit, sich abwechselnd für Oxydations- und Reduktionsvorgänge zu eignen, wie sie die gleichzeitige Existenz einer Pflanzen- und Tierwelt erfordert.

4. Die Indifferenz des Kohlenstoffs bringt es mit sich, daß ein mit ihm verbundenes Element der ganzen Verbindung einen neuen ausgeprägten Charakter verleiht, es entstehen so kohlenstoffhaltige Gruppen, sog. Radikale, welche in ihrem chemischen Verhalten an einfache anorganische Körper erinnern. So ist die Methylgruppe CH_3 (und noch in höherem Maße die mehrfach phenylierte CH_3-Gruppe) dem Wasserstoff vergleichbar, die ein- oder mehrfach nitrierte Methylgruppe $\begin{matrix}H_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>\!C$ den Halogenen.

Abegg ordnet mit diesen Eigenschaften den Kohlenstoff in sein auf die Elektroaffinität gegründetes System der chemischen Elemente ein[7]). Wenn man annimmt, daß der Kohlenstoff gemäß seiner Stellung im periodischen System mit vier positiven und vier negativen Valenzen behaftet ist: C^{++++}_{----}, die sich auch in der vielseitigsten Weise betätigen, und wenn man beachtet, daß der Kohlenstoff sich niemals mehr als vierwertig erweist, so folgt daraus, daß die Betätigung der einen Valenzart die andere behindert. Die Verbindung zweier C-Atome scheint nach folgenden Überlegungen einen gewissen polaren Charakter zu haben, der allerdings bei der einfachsten derartigen Verbindung, dem Äthan, $H_3C - CH_3$, dessen C-Atome vollkommen gleichwertig sind, nicht zutage tritt. Im Äthylchlorid $CH_3 - CH_2Cl$ dagegen scheint das chlorierte C-Atom sich mit einer negativen Valenz zu betätigen, während das der CH_3-Gruppe seine positive Valenz zur Bindung verwendet. Nun wird bei weiterer Chlorierung in der Regel das schon chlorierte C-Atom bevorzugt, so daß der negative Charakter gerade dieser Gruppe zunimmt. Es erscheint daher die Schlußfolgerung wohl erlaubt, daß schon das erste Cl-Atom sich an das Kohlenstoffatom anlagerte, welches in hervorragendem Maße eine negative Valenz betätigte, daß also eine Tendenz der Atome vorliegt, sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden. Auch der Einfluß verschiedener Substituenten auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich mit Metallen zu verbinden, ist von diesem Gesichtspunkt interessant. Während die Metallalkylverbindungen vom Typus des Zinkmethyls $Zn(CH_3)_2$ äußerst unbeständig und zersetzlich sind, vereinigen sich schon die ungesättigten Acetylenverbindungen und der wasserstofffreie elementare Kohlenstoff freiwillig mit Metallen zu Carbiden; der stark negativierende Einfluß benachbarten Sauerstoffs, wie er z. B. beim Malonester auftritt, erteilt den Kohlenstoffmetallverbindungen fast Salzcharakter. Wie der polare Charakter, welcher einer Kohlenstoffverbindung durch andere Elemente aufgezwungen ist, ihre chemische Reaktion beeinflußt, zeigt das Beispiel des Methylalkohols, CH_3OH, dessen CH_3-Gruppe den positiven Bestandteil darstellt, da mit Salzsäure Methylchlorid gebildet wird:



$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O,$$

während Methan, welches die ungefähr gleichartigen Teile CH_3 und H enthält, diese Reaktion nicht eingeht.

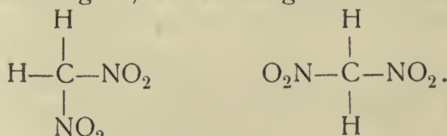
Die hier besprochenen stark wechselnden Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bedingen in ganz hervorragendem Maße ihre unübersehbare Mannigfaltigkeit.

5. Eine besonders wichtige Erscheinung ist die Trägheit, mit welcher Reaktionen, die am Kohlenstoff vor sich gehen, sich häufig abspielen. Wie van't Hoff zeigte, nimmt die Reaktionsträgheit eines Elements mit seiner Wertigkeit zu und erreicht einen sehr hohen Grad beim vierwertigen Kohlenstoff[8]). Diese Langsamkeit ist natürlich für die Lebensvorgänge in der Tier- und Pflanzenwelt von ungeheurer Wichtigkeit. Daß eine Verbindung wie Zinkmethyl beständig ist, während die Verbindung des Zinks mit Wasserstoff nicht existenzfähig ist, hat wahrscheinlich seinen Grund in der großen Langsamkeit, mit der die erstere Substanz zerfallen würde. Die bekannte Erscheinung, daß manche organische Derivate, wie z. B. die Methylsulfonsäure, stabiler sind als die Muttersubstanzen (schweflige Säure), hat wohl denselben Grund.

Durch die Trägheit der Kohlenstoffbindung wird es ermöglicht, in Kohlenstoffverbindungen eine große Energiemenge durch verwickelten Aufbau des Moleküls anzuhäufen. Durch einen Anstoß von außen kann dann die Umlagerung in eine stabilere Lagerung veranlaßt werden, die dann unter Entbindung eines Teiles der aufgespeicherten Energie vor sich geht. Kohlenstoffverbindungen sind daher geeignet, brauchbare Explosivstoffe zu bilden.

Die Frage nach der Eigenart der 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms wurde durch Versuche von Lossen[9]), Claus[10]), Klinger[11]) und Henry[12]) in dem Sinne beantwortet, daß die 4 Valenzen chemisch einander vollkommen gleichwertig sind. Henry brachte die Frage durch systematische Versuche zur Entscheidung, indem er in durchsichtigen Synthesen vier verschiedene Nitromethane darstellte, und zwar so, daß jedesmal die Nitrogruppe durch eine andere Valenz mit dem C-Atom verbunden war. Er konnte dies dadurch erreichen, daß er die schon einmal beanspruchten Valenzen durch andere Atomgruppen bei der Nitrierung festlegte. Er gelangte auf diese Weise viermal zu demselben Nitromethan $CH_3—NO_2$. Auf ähnliche Weise gelang der Nachweis, daß es nur ein einziges disubstituiertes Methan gibt.

Es waren so die Bedingungen für die Anordnung der gegenseitigen Lage der einzelnen Valenzen gegeben, daß sie 1. symmetrisch im Raum verteilt sein müßten und 2. daß nur ein disubstituiertes Methan möglich ist. Der ersten Bedingung würde die Verteilung in den 4 Ecken eines Quadrats genügen. Bei einer solchen Anordnung wären aber zwei verschiedene Disubstitutionsprodukte des Methans möglich, wie aus folgenden Formelbildern hervorgeht:



Der zweiten Bedingung genügt nun auch die Annahme, daß die vier Valenzen symmetrisch im Raume auf die 4 Ecken eines regelmäßigen Tetraeders verteilt sind. Dieser Gedanke wurde im Jahre 1874 von van't Hoff in seinem klassischen Werke „La chimie dans l'espace" ausgesprochen und in seinen Konsequenzen verfolgt*). Unabhängig von ihm sprach Le Bel[12a])

*) Deutsche Übersetzung von F. Hermann (Braunschweig 1877); van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume (Braunschweig 1894); vgl. u. a. A. Hantzsch, Grundriß der Stereochemie (Breslau 1893) und die Lehrbücher der organischen Chemie.

ähnliche Überlegungen aus. Nach dieser stereochemischen Theorie war eine Isomerie bei einfachen Methanderivaten nur dann möglich, wenn alle 4 Valenzen des Kohlenstoffs von verschiedenen Atomgruppen beansprucht waren. Wenn die folgenden Formelbilder die schematische Ansicht der Valenzen eines Kohlenstoff-Tetraeders darstellen, an dessen Ecken die verschiedenen Atomgruppen a, b, c, d auftreten, so sind die beiden Tetraeder nicht miteinander zur Deckung zu bringen, d. h. sie sind nicht identisch; — wie jedoch leicht ersichtlich, verhalten sie sich wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild.

Wie aus dem bloßen Anblick der Zeichnung (Fig. 2) hervorgeht, werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der hier schematisch dargestellten Körper die gleichen sein, da die einzelnen Atome in ihnen die gleichen Abstände voneinander haben, sie unterscheiden sich nur dadurch, daß der Weg zu den Atomen in einer bestimmten Reihenfolge, z. B. d ⟶ b ⟶ c, im einen Falle im Sinne des Uhrzeigers verläuft, im anderen in entgegengesetzter Richtung. Nur ein physikalischer Bewegungsvorgang, der mit einer bestimmten Richtung verbunden ist, kann daher von den beiden Isomeren in verschiedener Weise beeinflußt werden. Ein solcher ist das Licht, und in der Tat drehen die beiden Isomeren einer asymmetrischen Kohlenstoffverbindung (asymmetrisch, weil sich durch ein Tetraeder mit vier

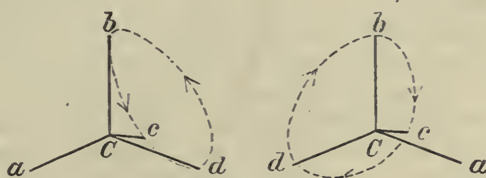


Fig. 2.

verschiedenen Substituenten keine Symmetrieebene legen läßt) die Ebene des polarisierten gleich und in entgegengesetzter Richtung. Auf die weiteren Konsequenzen der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von van't Hoff und auf die experimentellen Belege, welche sie besonders durch die klassischen Untersuchungen von Emil Fischer über den Aufbau der Zuckerarten erfahren hat, kann hier nicht eingegangen werden, es sei daher nur auf die zitierten Werke verwiesen.

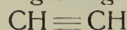
Etwas speziellere Annahmen über die Eigenart der Kohlenstoffvalenzen machten V. Meyer und E. Riecke[13]), indem sie sich vorstellten, daß das C-Atom von einer kugelförmigen Ätherhülle umgeben sei. Das Atom ist der Träger der spezifischen Affinitäten, während die Schale der Sitz der Valenz ist. Jede Affinität ist durch zwei entgegengesetzte elektrische Pole bestimmt, welche am Ende einer geraden Linie sitzen, die viel kürzer ist als der Hüllendurchmesser. Die Theorie erklärt unter anderem die Tatsache, daß sich die Valenzen eines C-Atoms nicht absättigen können. Das Vorhandensein der Doppelpole steht auch mit den Annahmen von Abegg im Einklang. Van't Hoff[14]) stellt sich die Form der Wirkungssphäre des Atoms als durch die Anzahl der Valenzen gegeben vor (in diesem Fall also die Form eines regelmäßigen Tetraeders). Bei Erhöhung der Temperatur, d. h. bei Beschleunigung einer gleichmäßig über alle Richtungen verteilten Bewegung ändert sich die Form, und zwar in dem Sinne, daß die Richtungen der Valenzen weniger ausgeprägt erscheinen, da sich die Hülle im allgemeinen vergrößert und mehr

der Kugelgestalt nähert. Die Folge davon ist, daß die einzelnen Affinitäten geschwächt erscheinen, da die Atome jetzt in größerer Entfernung voneinander sich befinden. Aus dieser Vorstellung ergibt sich der experimentell gestützte Schluß, daß Temperatursteigerung scheinbar die Anzahl der Valenzen verkleinert, indem die Affinitätskräfte abgeschwächt werden. Bei Temperaturerniedrigung komplizieren sich die chemischen Erscheinungen vielleicht dadurch, daß bis dahin übersehene Valenzen zur Geltung kommen. Ähnliche Überlegungen stellte Billiter[15]) an, der annahm, daß die mit steigender Temperatur wachsende Beständigkeit des Kohlenoxyds und des Acetylens vielleicht damit zusammenhinge, daß die Kohlenstoffvalenz kontinuierlich abnehme. Das Acetylen wäre vielleicht bei hoher Temperatur CH — CH, bei gewöhnlicher CH ≡ CH zu schreiben.

Die Frage nach der Art und Weise, wie sich die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verbinden, wurde schon vorher kurz gestreift. Die organische Chemie nimmt an, daß sich zwei C-Atome mit einer oder mehreren Valenzen vereinigen können. Im ersteren Fall, welcher durch den Kohlenwasserstoff Äthan repräsentiert wird, nennt man die Verbindung gesättigt, im zweiten und dritten Fall des Äthylens und Acetylens ungesättigt.


$CH_3 - CH_3$
I. Äthan

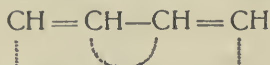

$CH_2 = CH_2$
II. Äthylen


$CH \equiv CH$
III. Acetylen.

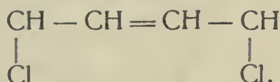
Die beiden ungesättigten Verbindungstypen unterscheiden sich dadurch von dem ersten, daß sie gern zwei oder vier einwertige Atome anlagern und in gesättigte Verbindungen übergehen. Diese Fähigkeit, die ja aus der Tatsache, daß alle Valenzen abgesättigt sind, nicht erklärt ist, wird durch die Spannungstheorie von A. v. Baeyer[16]) verständlich gemacht. Die Winkel, welche die 4 Valenzen des Kohlenstoffs in dem van't Hoffschen Modell miteinander bilden, sind durch gleichartig verteilte physikalische Kräfte in einer gewissen Starrheit bestimmt, welche bei der einfachen Kohlenstoffbindung ungeändert bleiben. Damit nun doppelte Bindungen möglich sind, müssen die festgelegten Valenzen um einen gewissen Winkel aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt werden, wodurch eine Spannung erzeugt wird. Dasselbe ist bei dreifachen Bindungen in noch verstärktem Maße der Fall. Bei chemischen Anstößen von außen kann nun dieser Spannungszustand aufgehoben werden (häufig sogar unter Explosionserscheinungen), und an die dann für kurze Zeit frei werdenden Valenzen können sich verfügbare Elemente oder Atomgruppen anlagern. Auch zur Erklärung der Eigenart längerer Kohlenstoffketten erwies sich die Spannungstheorie fruchtbar. Die Berücksichtigung der Winkel nämlich, welche die einzelnen Valenzen miteinander bilden, ließ voraussehen, daß bei einer Kette von 5 Kohlenstoffatomen das fünfte Glied derselben sich in großer Nähe des ersten befindet, so daß es sich leicht, falls die Substituenten der beiden C-Atome genügende entgegengesetzte Polarität zeigen, an das erste ankettet. Tatsächlich zeigen nun auch unter den Kohlenstoffringen die Fünfringe eine außerordentlich große Stabilität, weil in ihnen die C-Atome am ungezwungensten miteinander verknüpft sind, während die Sechsringe eine etwas größere Spannung zeigen. Die Vier- und Dreiringe dagegen entstehen schon schwierig freiwillig.

Thiele[17]) führte zur Erklärung einer Reihe von Erscheinungen, die sich nach den älteren Annahmen nicht leicht verstehen ließen, die Anschauung in die Chemie ein, daß sich die Valenzen bei der doppelten Bindung nicht vollständig absättigen, sondern an jedem C-Atom noch eine „Partialvalenz", ein

„Affinitätsrest" übrig bleibt, welcher sich mit einer benachbarten Partialvalenz neutralisiert. Es entstehen so Ketten von „konjugierten" Doppelbindungen:

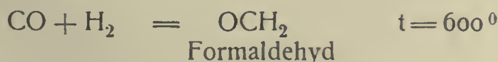


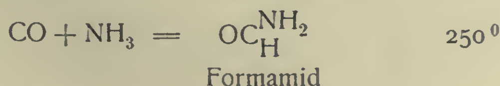
Die gestrichelt gezeichneten, mittleren Partialvalenzen haben sich abgesättigt, während die beiden äußeren noch frei sind. Ein Chlormolekül würde sich an eine solche Kette so anlagern, daß die Doppelbindungen sich verschieben:

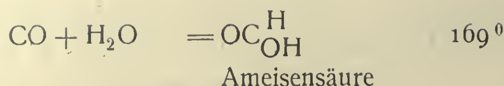


Thiele und seine Schüler brachten eine Reihe experimenteller Stützen für die Theorie bei.

In dem Vorstehenden wurde versucht, die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen unter der Annahme seiner konstanten Vierwertigkeit zu deuten. Eine Anzahl von Eigentümlichkeiten besonders organischer Reaktionen führte jedoch dazu, dem Kohlenstoff eine variable Valenz zuzuschreiben. Daß sich eine Reihe von Chemikern auch heute noch dieser Annahme widersetzt, hat wohl seinen berechtigten Grund darin, daß es durch die oben hervorgehobenen Eigenschaften der vielseitigsten Verkettung des Kohlenstoffatoms möglich ist, den Aufbau fast aller C-Verbindungen bei konstanter Quadrivalenz zu erklären. Ein auffallender Widerspruch gegen diese lag aber in der Existenz der einfachsten Kohlenstoffverbindung, des Kohlenoxyds CO, vor. Dieser Fall wurde aber einfach als Ausnahme angenommen. In neuerer Zeit wurden aber eine Anzahl anderer Körperklassen aufgefunden, deren chemische Eigenschaften so gut durch die Anwesenheit eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms, welches noch zwei freie Valenzen zur Verfügung hat, zu erklären sind, daß die Annahme eines solchen viele Berechtigung hat. Der Hauptvertreter dieser Richtung ist der Amerikaner Nef, der in einer großen Anzahl Experimentaluntersuchungen Stützen für seine Theorie beibrachte[1S]). Die Haupttypen von Körperklassen, in denen Nef mit Sicherheit ein zweiwertiges C-Atom nachgewiesen zu haben glaubt, sind außer dem Kohlenoxyd: die Blausäure $H — N = C$, die Salze derselben, die Isonitrile oder Carbylamine, $R — N = C$, wo R irgendein Radikal bedeutet, die Knallsäure $H — O — N = C$ und ihre Derivate und die mono- oder disubstituierten Halogenverbindungen des Acetylens $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C = C$. Diese Verbindungen zeigen alle eine außerordentliche Neigung, Additionsreaktionen einzugehen, sind alle äußerst giftig und erweisen sich in ihren Reaktionen zum Unterschied gegen ihre normal zusammengesetzten Isomeren als äußerst ungesättigt. Die Additionsverbindungen zeigen eine mit der Natur des addierten Bestandteils wechselnde Beständigkeit. In der folgenden Tabelle sind die Additionsverbindungen des Kohlenoxyds mit verschiedenen Molekeln unter Angabe der Temperatur der praktisch vollständigen Dissoziation zusammengestellt[1S]).

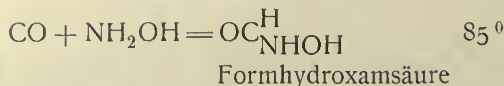






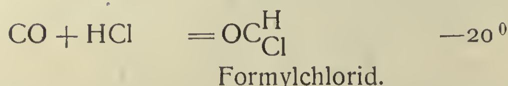
$$CO + H_2O = OC{}^{H}_{OH} \qquad 169^0$$

Ameisensäure



$$CO + NH_2OH = OC{}^{H}_{NHOH} \qquad 85^0$$

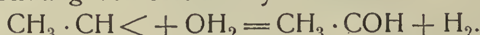
Formhydroxamsäure



$$CO + HCl = OC{}^{H}_{Cl} \qquad -20^0$$

Formylchlorid.

Die Carbylamine gehen sehr leicht durch Anlagerung von Sauerstoff, wozu die Derivate des zweiwertigen C-Atoms in hohem Grade neigen, in Isocyanate und durch Addition von Schwefel in Senföle über, welche ihrerseits wieder bei höheren Temperaturen leicht zerfallen. Die Darstellung der einfachsten bivalenten Kohlenwasserstoffverbindung, des Methylens $CH_2=$, ist allerdings nicht gelungen. In den Fällen, in denen es den synthetischen Methoden gemäß zu erwarten war, entstand stets das Äthylen $CH_2 = CH_2$. Wenn man jedoch annimmt, daß die gesättigten Verbindungen stets im Dissoziationsgleichgewicht mit den ungesättigten Methylenverbindungen stehen, wobei man deren Existenz nur in äußerst geringer Menge anzunehmen braucht, so lassen sich eine Reihe merkwürdiger Substitutionsreaktionen der organischen Chemie zwanglos deuten. Wenn man Äthylalkohol $CH_3 - CH_2OH$ bei hoher Temperatur entwässert, so lagert sich ein Teil des entstehenden freien Äthylidens $CH_3 - CH<$ in das beständige Äthylen $CH_2 = CH_2$ um, ein anderer Teil reagiert aber so energisch mit dem abgespaltenen Wasser, daß es ihm den Sauerstoff unter Bildung von Acetaldehyd entzieht.

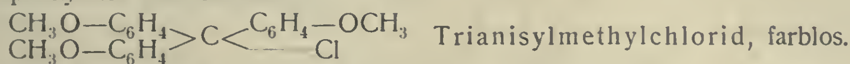


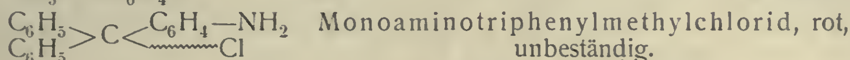
$$CH_3 \cdot CH< + OH_2 = CH_3 \cdot COH + H_2.$$

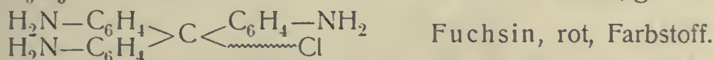
Die weitere Ausführung dieser Theorie würde an dieser Stelle zu weit führen. Sie wird mit einigen Änderungen von einer Reihe anderer Forscher vertreten.

Von Interesse ist es, hier bei Gelegenheit der Besprechung der variablen Kohlenstoffvalenzen das 1900 von Gomberg entdeckte Triphenylmethyl zu erwähnen[19]). Er fand, daß sich bei der Eliminierung eines Chloratoms aus dem Molekül des Triphenylchlormethans durch Metalle ein Körper von so ausgesprochen ungesättigten Eigenschaften entstand, daß er ihn als das Triphenylmethyl ansprach: $(C_6H_5)_3 \equiv C$. In dieser Substanz scheint der Kohlenstoff mit drei Phenylresten verbunden zu sein, während die vierte Valenz ungesättigt bleibt. Das Molekulargewicht fand Gomberg zwar doppelt so groß als der Formel entsprechend, die Eigenschaften wichen aber so stark von denjenigen eines Hexaphenyläthans $(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3$ ab, daß er annahm, in Lösungen sei ein assoziiertes dimolekulares Produkt beständig, welches mit geringen Mengen des monomolekularen Triphenylmethyls im Gleichgewicht steht. Von anderer Seite wurden Konstitutionsformeln für das Produkt unter Berücksichtigung der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs aufgestellt[20]). Das Triphenylmethyl ist farblos, in seinen Lösungen aber gefärbt. In flüssiger schwefliger Säure gelöst, leitet es den elektrischen Strom. Der Kohlenwasserstoff hat demnach die Neigung, in den Ionenzustand überzugehen. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, positive Eigenschaften anzunehmen, wurde schon auf S. 33 im Zusammenhang erwähnt. Die Frage, unter welchen Umständen die basischen Eigenschaften so stark gesteigert werden, daß der Kohlenstoffkomplex in dissozierenden Lösungsmitteln die Funktionen eines Kations über-

nimmt, wurde von v. Baeyer[21]) untersucht. Er stellte den Satz auf, daß die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls zu Salzen werden, wenn entweder der negative Teil stärker negativ oder der positive stärker positiv gemacht wird. Es sind dies Salze einer basischen Kohlenstoffverbindung, die er Carboniumsalze nannte. Gleichzeitig mit der Betätigung der Carboniumvalenz, die v. Baeyer durch einen Zickzackstrich in den Formeln zum Ausdruck bringt, nimmt die Verbindung Farbstoffcharakter an. Die folgende Zusammenstellung soll den positivierenden Einfluß der Amidogruppe auf den Triphenylrest veranschaulichen:







v. Baeyer teilt einem Kohlenstoffatom mit einer oder mehreren Carboniumvalenzen die Eigenschaften eines Metalles zu und vergleicht das Triphenyl Gombergs direkt mit dem Aluminium, dessen Hydroxyd ebenso wie das Triphenylcarbinol nicht ausgesprochen basische Eigenschaften hat[22]).

Elektrochemisches Verhalten des Kohlenstoffs. Die im vorhergehenden besprochene Fähigkeit einiger, Carboniumvalenzen enthaltender Kohlenstoffverbindungen, in den Ionenzustand überzugehen, findet sich beim Kohlenstoff selbst nicht oder nur in äußerst geringem Maße vor. Einige Versuche liegen von Coehn[23]), Skinner[24]) und Pease[25]) vor. Sie elektrolysierten Schwefelsäure und geschmolzenes Ätzkali mit Kohlenelektroden und fanden aus der Bestimmung der Gewichtsabnahme der Kohlenanoden, daß das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs 3 ist, entsprechend dem vierten Teil des Atomgewichts 12. Vollkommen beweisend scheinen diese Bestimmungen jedoch nicht zu sein. Auf jeden Fall geht aus denselben hervor, daß, wie es zu erwarten war, die Neigung des elementaren Kohlenstoffs, in den Ionenzustand überzugehen, äußerst gering ist. Billiter[26]) schloß aus der Tatsache, daß Acetylen spurenweise dissoziiert ist, auf die Möglichkeit, ein Kohleanion abscheiden zu können. Er fand bei der Elektrolyse von Acetylensilber, Acetylenkupfer sowie von Lösungen von NH_3 und NaOH, durch welche Acetylen geleitet wurde, einen Zersetzungspunkt bei ca. —0,75 Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Bei der Elektrolyse einer Acetylensilberlösung, welche unter andauerndem Schütteln wochenlang bei ca. 0,0001 Amp. fortgesetzt wurde, schied sich auf der Kathode metallisches Silber in Kristallen ab, während auf der Anode ein schwarzer Beschlag verblieb, der sich als Kohle identifizieren ließ. Es ist jedoch durch diese Versuche nicht nachgewiesen, ob diese Kohlenstoffablagerung primär durch die Entladung von Kohleanionen oder sekundär durch die Zersetzung eines wasserstoffhaltigen Ions entstanden ist.

Schmelzung und Verdampfung. Kohlenstoff ist praktisch als unschmelzbar zu betrachten und auf diese Eigenschaft gründen sich verschiedene Arten seiner Verwendung. Erst bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens tritt eigentliche Verdampfung ein. Die Temperatur wurde von Violle auf ca. 3600° geschätzt. Moissan[27]) beobachtete im Innern einer Kohlenröhre, die im elektrischen Ofen bei 2000—2200 Amp. und 70—80 Volt erhitzt wurde, eine schwarze Wolke, welche von einer Kondensation des Kohlendampfes herrührte. Mit siedendem Silicium vereinigte sie sich zu SiC. Bei

der Kondensation verwandelte sich der C-Dampf stets in Graphit. Über die Verdampfung und die kritischen Daten des Kohlenstoffs wurden von Crookes[27a]) aus den allgemeinen Eigenschaften der Stoffe Schätzungen angestellt. Da die kritische Temperatur fast stets ca. das 1,5 fache der Siedetemperatur (absolut) ist, so ergibt sich für C der Wert T = 5800°. Da der Quotient $\frac{\text{krit. Temp.}}{\text{krit. Druck}}$ niemals mehr als 2,5 beträgt, ergibt sich für den kritischen Druck des C ein Wert von höchstens 2320 Atmosphären. Schließlich berechnet Crookes aus der Tatsache, daß der Schmelzpunkt der meisten sublimierbaren Substanzen ca. 1,1—1,2 mal höher liegt als der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, für den Schmelzpunkt des C die absolute Temperatur 4400°. Nach der Formel von van der Waals ergeben sich danach folgende Dampfdruckwerte für den Kohlenstoff:

T (abs.)	P (Atmosph.)	
3870°	1,00	Siedepunkt
4000°	2,14	
4400°	16,6	Schmelzpunkt
5000°	193	
5400°	735	
5800°	2320	Kritischer Punkt.

Auch bei tieferen Temperaturen gelang es, eine spurenweise Verdampfung der Kohle nachzuweisen. Berthelot[28]) untersuchte den schwarzen Beschlag, der sich auf der inneren Glasoberfläche lange Zeit beanspruchter Kohlenfadenglühlampen abscheidet, und wies nach, daß bei dieser Temperatur, welche ca. 2000° unterhalb des Siedepunktes liegt, das Sublimat aus amorpher Kohle bestand. Letzterer Befund läßt allerdings die Vermutung zu, daß es sich in diesem Falle vielleicht eher um eine elektrische Zerstäubung, als um eine Verdampfung handelt. Den Grund für die große Beständigkeit des Kohlenstoffmoleküls im festen Zustand sieht Berthelot in der großen Anhäufung und engen Verkettung der einzelnen Atome in demselben. Falls es ebenso einfach zusammengesetzt wäre wie die Molekeln des Sauerstoffs und Wasserstoffs, müßte sein Siedepunkt auch in deren Nähe liegen. Eine eigentliche Schmelzung des Kohlenstoffs ist mit Sicherheit noch nicht beobachtet worden. Die auf den Kohlenkathoden der Bogenlampen zu beobachtenden pilzförmigen Graphitabscheidungen scheinen für eine vorübergehende Schmelzung des Kohlenstoffs zu sprechen. Auch durch starken Druck ist Kohlenpulver nicht zum Zusammenschweißen zu bringen, wie Spring nachwies[29]). Falls eine Schmelzung tatsächlich nicht eintritt, so besagt dies, daß bis zu den höchsten bis jetzt untersuchten Temperaturen fester Kohlenstoff in jeder Modifikation einen kleineren Dampfdruck hat als flüssiger.

Löslichkeit. Kohlenstoff löst sich nur in Metallen unverändert auf. Das wichtigste Lösungsmittel ist das Eisen, mit dem sich der Kohlenstoff zu einer Anzahl Verbindungen vereinigt und in dem er sich unverändert abscheidet. Beim Auskristallisieren aus den im Schmelzzustand hergestellten Lösungen erscheint der Kohlenstoff in Form von Graphit. Die Gleichgewichtsbeziehungen des Systems Eisen—Kohlenstoff sind für die Eisen- und Stahlindustrie von der allergrößten Bedeutung. Die Existenzbedingungen der einzelnen Eisencarbide nebeneinander und den reinen Kohlenstofflösungen sind von vielen Seiten untersucht worden; ihre Besprechung findet sich beim „Eisen". Hier ist es von Interesse, daß, wie Charpy und Grenet[30]) nachgewiesen haben, bei

tiefer gewöhnlicher Temperatur Graphit und Eisen den stabilsten Gleichgewichtszustand darstellen, während die Eisencarbide metastabil sind. Die Graphitausscheidung, welche bei 1170° beginnt, fängt bei wachsenden Siliciumzusätzen bei immer tieferen Temperaturen an; dies ist aber nur einer Geschwindigkeitszunahme der Graphitausscheidung zu verdanken, die allerdings bei tiefer Temperatur immer kleiner wird; denn das Gleichgewicht soll nach Charpy und Grenet nicht erheblich durch den Si-Gehalt beeinflußt werden. Läßt man das Eisen sich in Si-armen Lösungen bis zu verschiedenen Temperaturen langsam und dann plötzlich abkühlen, so nimmt der Gehalt an chemisch gebundenem C mit sinkender Temperatur ab. In der folgenden Zusammenstellung ist der Gehalt an gebundenem Eisen für verschiedene Abschreckungstemperaturen zusammengestellt:

Temp.	1100	1000	900	800	700°
Proz.	1,48	1	0,99	0,43	0,38.

Anspruch auf Genauigkeit haben diese Zahlen nicht.

Gold und die Platinmetalle, speziell das Platin selbst, lösen Kohlenstoff unverändert, Nickel und Kobalt bilden gleichfalls keine Carbide[31, 32]).

Wie alle wahren Lösungen, so zeigen auch die Kohlenstofflösungen die Erscheinungen der Diffusion. Colson[33]) konnte die Diffusion des Kohlenstoffs in Eisen unter Stahlbildung zeigen, und zwar entspricht jeder Temperatur ein bestimmter mit ihr wachsender Diffusionskoeffizient. Auch in nichtmetallische Körper, wie Porzellan, diffundiert der Kohlenstoff und erteilt ihnen ein schwarzes graphitartiges Aussehen[34, 35]).

Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs im allgemeinen. Verbindung mit Metallen. Kohlenstoff hat die Fähigkeit, sich mit einer großen Anzahl von Metallen zu **Carbiden** zu vereinigen. Diese lassen sich ganz allgemein in zwei große Gruppen einteilen: in Carbide, die durch Wasser zersetzt werden, und in solche, die dagegen beständig sind. Diese Gruppe von Verbindungen ist besonders von Moissan unter Anwendung extrem hoher Temperaturen erschlossen worden. Es war ihm dies möglich durch die Einführung des elektrischen Ofens in die chemische Laboratoriumstechnik. Der Ofen besteht in seiner einfachsten Gestalt aus einem möglichst feuerbeständigen Hohlraum aus Kalk oder Magnesia, in welchem zwischen Kohleelektroden ein starker elektrischer Flammenbogen erzeugt wurde. Moissan verwendete Stromstärken bis 3000 Ampere bei Elektrodenspannungen bis zu 200 Volt. Die Carbide werden im einzelnen bei der Besprechung ihres positiven Bestandteiles behandelt. Hier soll nur eine allgemeine Übersicht über ihre gemeinsamen Eigenschaften gegeben werden im Anschluß an die von Moissan selbst in seinem „Traité de chimie minérale“[36]) gegebene Behandlungsweise.

Mit den Alkalimetallen reagiert der Kohlenstoff nicht direkt, mit Ausnahme des Lithiums, mit dem er unter Wärmeentwicklung das Carbid C_2Li_2 liefert.

Von den Erdalkalimetallen vereinigt sich nur das Calcium direkt mit Kohle. Die anderen Erdalkalicarbide wurden nach der ganz allgemeinen Methode der Reduktion der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Sie haben die Formel C_2M^{II} und zersetzen sich wie die Carbide der Alkalimetalle mit Wasser unter Entwicklung von Acetylen unter Zurücklassung der Metallhydroxyde. Technisch von der größten Wichtigkeit ist das Calciumcarbid als Ausgangsprodukt zur Acetylengewinnung. Es wird in großen elektrischen Öfen aus Kalk und Kohle dargestellt.

Die Oxyde der seltenen Erden verhalten sich wie die vorigen. Das Beryllium vereinigt sich direkt mit dem Kohlenstoff, bei der Zersetzung mit Wasser entsteht der gesättigte Kohlenwasserstoff Methan CH_4.

Geschmolzenes Aluminium liefert im elektrischen Ofen ein Carbid C_3Al_4, welches sich in dem überschüssigen Metall auflöst und daraus beim Abkühlen in Form gelber Blättchen kristallisiert, die sich mit Wasser unter Entwicklung von Methan langsam zersetzen.

Die Schwermetalle Eisen, Chrom, Molybdän und Wolfram liefern beim Zusammenschmelzen mit Kohle Carbide, die weder durch Wasser noch durch Säuren leicht zersetzlich sind. Hydrolyse findet jedoch bei den Carbiden des Mangans und des Urans statt. Während ersteres ein Gemenge gleicher Volumina Methan und Wasserstoff liefert, entstehen aus letzteren eine große Anzahl fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Man hat im Anschluß an diese Versuche die Hypothese aufzustellen versucht, daß die natürlichen großen Petroleum- und Erdharzlager nicht vegetabilischen oder animalischen Ursprungs sind, sondern der Zersetzung von Carbiden durch Wasser ihre Entstehung verdanken, eine Hypothese, gegen die sich jedoch eine Reihe berechtigter Einwände erheben läßt.

Die anderen Metalle lösen den Kohlenstoff unverändert auf.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Carbide übersichtlich mit ihren Formeln und ihren Zersetzungsprodukten durch Wasser zusammengestellt; ein + bedeutet, daß das Carbid direkt durch Vereinigung von Metall und Kohle erhalten wurde.

Durch Wasser nicht zersetzliche Carbide:

Eisencarbid +	Fe_3C
Chromcarbid +	Cr_3C_2 und Cr_4C
Molybdäncarbid +	Mo_2C
Wolframcarbid +	W_2C

Durch Wasser zersetzliche Carbide:

		Zersetzungsprodukte
Cäsiumcarbid	Cs_2C_2	Acetylen
Natriumcarbid	Na_2C_2	Acetylen
Kaliumcarbid	K_2C_2	Acetylen
Rubidiumcarbid	Rb_2C_2	Acetylen
Lithiumcarbid +	Li_2C_2	Acetylen
Calciumcarbid +	CaC_2	Acetylen
Strontiumcarbid	SrC_2	Acetylen
Bariumcarbid	BaC_2	Acetylen
Berylliumcarbid +	BeC_2	Methan
Aluminiumcarbid +	Al_4C_3	Methan
Ceriumcarbid	CeC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Lanthancarbid	LaC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Praseodymcarbid	PrC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Niodymcarbid	NdC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Samariumcarbid	SmC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Yttriumcarbid	YC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Thoriumcarbid	ThC_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Urancarbid	U_2C_2	Gemisch fester, flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.
Mangancarbid	Mn_3C	Methan + Wasserstoff.

Verbindungen mit Nichtmetallen.

Der Kohlenstoff geht mit einer Reihe von Elementen direkt Verbindungen ein. Es beruht dies auf seinen im Eingang besprochenen Eigenschaften.

Wasserstoff. Mit Wasserstoff vereinigt er sich direkt im elektrischen Flammenbogen zu Acetylen, bei niederen Temperaturen zu anderen Kohlenwasserstoffen (siehe diese).

Halogene. Mit Fluor verbinden sich alle Modifikationen des Kohlenstoffs und zwar die amorphe Kohle bei gewöhnlicher Temperatur, der Graphit bei Rotglut und der Diamant oberhalb 700^0. Mit Chlor entsteht bei der Temperatur der elektrischen Flammenbogen aus amorpher Kohle Hexachloräthan und Hexachlorbenzol. Brom und Jod vereinigen sich nicht direkt.

Sauerstoff. Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Kohlenstoff, die Produkte seiner Verbrennung, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, werden im folgenden eingehend behandelt werden.

Schwefel. Durch direkte Vereinigung des Kohlenstoffs mit Schwefel entstehen mehrere Sulfide.

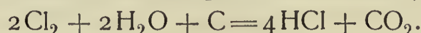
Stickstoff. Die Bildung von Cyan aus Kohlenstoff und Stickstoff im Flammenbogen konnte spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei Gegenwart von Wasserstoff entsteht Blausäure.

Bor und Silicium vereinigen sich im elektrischen Ofen mit Kohle zu den Carbiden B_6C und SiC.

Verbrennung. Reduzierende Eigenschaften der Kohle. Der Kohlenstoff vereinigt sich unter Freiwerden großer Energiemengen mit Sauerstoff und verbrennt mit ihm zu Kohlenstoffoxyden. Die entwickelte Anzahl Kalorien ist je nach der verbrannten Modifikation eine verschiedene und soll zahlenmäßig an anderer Stelle mitgeteilt werden. Die Verbrennung findet entweder ohne Flamme bei den reinen Formen des Kohlenstoffs, oder mit Flamme bei den unreinen wasserstoffhaltigen Kohlen statt. Die Entstehung einer Flamme deutet immer auf das Vorhandensein gas- oder dampfförmiger brennbarer Stoffe hin (siehe „Flamme"). Diese entwickeln sich aus den kohlenwasserstoffhaltigen Kohlen durch die Wärme der Verbrennung in reichlicher Menge. Auch fast völlig reine Kohle kann bei ungenügender Sauerstoffzufuhr mit Flamme verbrennen. Es erscheint dann die blaue Flamme des ersten Oxydationsprodukts, des gasförmigen Kohlenoxyds. Über die Theorie der Verbrennung soll bei Besprechung der gasförmigen Brennstoffe das Nähere mitgeteilt werden, hier sei nur die von Baker[37]) auch für die feste Kohle bewiesene Tatsache erwähnt, daß zur Verbrennung die Gegenwart von Wasser nötig ist, daß also vollkommen trockene Kohle in trockenem Sauerstoff auch bei Weißglut nicht verbrennt.

Die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff ist so groß, daß er denselben besonders bei hohen Temperaturen sehr vielen Verbindungen zu entziehen vermag, er wirkt als starkes Reduktionsmittel. Eine Anwendung hiervon wurde schon seit den ältesten Zeiten in der Metallurgie, speziell des Eisens gemacht. Auf die für den Hochofenprozeß so wichtigen Gleichgewichtsbedingungen des Systems Eisen, Kohlenstoff, Kohlenstoffoxyde wird an der entsprechenden Stelle eingegangen werden. Eine große Reihe anderer Metalloxyde wird durch Kohlenstoff bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur zu den Metallen reduziert. Aluminiumoxyd bedarf noch eines Kohleüberträgers. Die Reduktion erfolgt im elektrischen Ofen bei Gegenwart von Kalk oder fertig gebildetem Calciumcarbid[38]).

Mit schwefliger Säure reagiert Kohle bei Rotglut unter Bildung von Kohlenoxyd und schwefelhaltigen Kohlenstoffderivaten. Auch in wäßrigen Lösungen kann sich Kohle als Reduktionsmittel betätigen. Siedende Goldchloridlösung wird von Kohle zu metallischem Golde reduziert, während Kohlendioxyd entweicht[39]. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydiert die verschiedenen Kohlen und Graphitarten in verschiedener Weise. Die Reaktion dient als Erkennungsreaktion für dieselben. Als Beispiel für eine etwas andere Art, wie die reduzierenden Eigenschaften der Kohle für chemische Reaktionen nutzbar gemacht werden, sei noch die Reaktion zwischen Chlor und Wasser beim Überleiten über glühende Kohlen angeführt. Dieselbe verläuft nach folgendem Schema[40]:



$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O + C = 4\,HCl + CO_2.$$

Bestimmung des Kohlenstoffs. Die allgemeinste Art, den Kohlenstoff in einer Verbindung zu bestimmen, besteht in der Oxydation desselben zu Kohlendioxyd und Bestimmung desselben auf irgendeinem Wege. Für letztere ist der gebräuchlichste, die CO_2 in starkem Alkali zu absorbieren und die aufgenommene Menge durch Wägung festzustellen. Ein anderer Weg ist, die Kohlensäure nach Absorption in Barytwasser titrimetrisch zu bestimmen. Die Art und Weise, wie man den Kohlenstoff oxydiert, richtet sich nach der jeweils vorliegenden Verbindung. Organische Stoffe werden meistens in einem Rohre bei dunkler Rotglut in Luft oder reinem Sauerstoff mit CuO- als O_2-Überträger verbrannt, und die entstehende Kohlensäure gleichzeitig mit dem durch Verbrennen des Wasserstoffs gebildeten Wasser bestimmt. Man kann auch die Oxydation auf nassem Wege oder durch Schmelzen mit irgendeinem oxydierenden Salzgemisch bewerkstelligen. Falls reiner Kohlenstoff z. B. in einer Metallauflösung zu bestimmen ist, kann man ihn durch chemische Einwirkungen, z. B. verdünnte Säuren, aus dem Gemenge herauslösen und ihn dann als Kohlenstoff direkt zur Wägung bringen. Den Kohlenstoffgehalt von Brennstoffen, dessen Kenntnis zur Beurteilung des Heizwertes von größter Wichtigkeit ist, ermittelt man in entsprechenden Apparaten, indem man die von einer bestimmten Menge desselben bei der Verbrennung in Sauerstoff entwickelte Wärmemenge kalorimetrisch bestimmt. Auch titrimetrisch kann man den elementaren Kohlenstoff, falls er in amorpher Form vorliegt, bestimmen, indem man ihn mit einer titrierten Lösung von Chromsäurelösung zu CO_2 oxydiert.

Eine Reihe Analysenmethoden, welche zur Erkennung und Bestimmung bestimmter Kohlenstoffverbindungen dienen, werden an den entsprechenden Stellen besprochen.

Die drei Kohlenstoffmodifikationen nebeneinander betrachtet. Der Unterschied der drei verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs zeigt sich in ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften und in den durch ihren verschiedenen Energieinhalt bedingten quantitativen Unterschieden bei ihrem chemischen Verhalten.

Spezifisches Gewicht.

Graphit	Diamant	Amorphe Kohle
2,1 (17°)	3,5 (12°)	1,4—1,9 für die verschiedenen Formen.

Das spezifische Gewicht der einzelnen Kohlenstoffvarietäten zeigt sehr bedeutende Unterschiede, die, wie schon S. 31 erwähnt, wahrscheinlich ihren

Grund in einer mehr oder weniger dichten Lagerung der einzelnen Atome im Molekül haben. In den optischen Eigenschaften unterscheiden sich die drei Modifikationen sowohl durch ihre Farbe, als auch durch ihr Lichtbrechungsvermögen. Der Diamant ist in reinem Zustande farblos, der Graphit hat eine grauschwarze Farbe mit metallischem Glanz. Die Farbe der amorphen Kohle ist ein glanzloses Schwarz. Mit diesen Eigenschaften geht Hand in Hand die elektrische Leitfähigkeit. Während der Diamant, der für fast alle sichtbaren Strahlen keine bedeutende Absorption zeigt, ein Nichtleiter der Elektrizität ist, leitet der Graphit, der fast alle Strahlen metallisch absorbiert, wie ein Metall. Die amorphe Kohle hat kein konstantes Leitvermögen. Es ändert sich mit dem Grad der Reinheit und mit der Art ihrer Präparierung. Während beim Diamant und Graphit als kristallisierten Stoffen der Durchgang des elektrischen Stromes durch ein homogenes Material geschieht, ist dies bei der amorphen Kohle nicht der Fall. Entweder haben wir bei den natürlichen Kohlen gar keinen reinen Kohlenstoff, sondern vielleicht irgendwelche wasserstoffarme Kohlenwasserstoffverbindungen vor uns, deren Eigenschaften natürlich nicht mit denen des reinen Kohlenstoffs verglichen werden können, oder wir haben besonders bei den künstlichen Kohlen ein unzusammenhängendes Pulver, dessen elektrische Eigenschaften mit dem Druck, dem es ausgesetzt war, sich ändern.

Die spezifische Wärme der verschiedenen Kohlenstoffarten ist nach den Versuchen von Weber[41]) u. a. bei Zimmertemperatur:

Graphit	Diamant	am. Kohle (Retortenkohle)
0,1604 (10,8°)	0,1128 (16,7°)	0,2040 (68—24°) vgl. S. 62, 63.

Die spezifischen Wärmen wachsen mit der Temperatur stark an. Die Atomwärmen berechnen sich aus den Weberschen Zahlen bei gew. Temperatur zu:

1,93	1,35	2,45

Das Dulong-Petitsche Gesetz ist also beim Kohlenstoff durchaus nicht erfüllt. Die Atomwärme nimmt mit steigender Temperatur zu, erreicht aber bei 1300° nach den Versuchen von Kunz[42]) erst einen Wert von 4,57 für Holzkohle, während das Gesetz 6 verlangen würde.

Die Frage nach den Beziehungen der einzelnen Kohlenstoffmodifikationen ist bis jetzt noch nicht in vollkommen unzweideutiger Weise gelöst worden; zwar scheint es als ziemlich sicher, daß bei hohen Temperaturen der Graphit die beständigste Form ist, denn die beiden anderen, Diamant und amorphe Kohle, wandeln sich in der Hitze in Graphit um.

Die Versuche, diese Verhältnisse bei tiefen Temperaturen zu studieren, sind durch den Mangel eines geeigneten Lösungsmittels für Kohle und die außerordentliche Reaktionsträgheit kaum ausführbar.

Die Leichtigkeit, mit der die einzelnen Modifikationen in chemische Reaktion treten, ist eine verschiedene. Von Moissan[43]) wurden die Entzündungstemperaturen für Kohlenstoff in reinem Sauerstoff festgestellt, und zwar fand er die Temperaturen beim

	Diamant	künstl. Graphit	Holzkohle
für die beginnende CO_2-Entwicklung bei	720°	570°	200°
für die reichliche CO_2-Entwicklung bei	790°	600°	—
für die Entflammung bei	800—850°	690°	345°

Die Verbrennungswärmen wurden von Berthelot[44]) bestimmt, und er fand, daß bei der Verbrennung von 1 g-Atom = 12 g Kohlenstoff zu 44 g gasförmigem CO_2 beim

Diamant	Graphit	am. Kohle
94,31	94,81	97,65 Cal

entwickelt werden. Daraus berechnet sich die Bildungswärme

von Diamant aus amorpher Kohle zu + 3,34 Cal
„ Graphit „ „ „ „ + 2,84 „
„ Diamant „ Graphit „ + 0,50 „ [45])

Diese beiden Reihen, die Leichtigkeit der Entzündung und die kalorimetrischen Versuche zeigen übereinstimmend mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß bei Zimmertemperatur, bei der die letzteren ausgeführt wurden, und bei nicht zu hohen Hitzegraden, bei denen die Entflammung des Kohlenstoffs vor sich geht, der Diamant die widerstandsfähigste Modifikation ist; er hat den geringsten Inhalt an Gesamtenergie, da seine Bildungswärme aus den beiden anderen Formen immer eine positive Größe ist, und vielleicht gilt für das Vorzeichen der Differenz der freien Energien das gleiche. Bei hohen Temperaturen, beim Schmelzpunkt des Eisens und Temperaturen des elektrischen Ofens, ist dagegen der Graphit die beständigere Modifikation. Eine sichere Festlegung dieser ganzen Verhältnisse über ein großes Temperaturintervall würde von sehr großem Wert sein. Es würden dadurch z. B. die Bedingungen festgelegt werden, unter denen die Herstellung künstlicher Diamanten möglich wäre. Einen interessanten Beitrag zu dieser Frage haben R. Schenck und W. Heller[46]) bei ihrer Untersuchung der Gleichgewichte des Hochofens geliefert. Der Gedanke wurde dann von A. Smits[47]) weiter verfolgt. Wie unten näher besprochen wird, reagiert das Kohlendioxyd mit Kohle in einer umkehrbaren Reaktion unter Bildung von Kohlenoxyd: $CO_2 + C = 2CO$ (1); außerdem reduziert das metallische Eisen die Kohlensäure unter Bildung von Eisenoxydul und Kohlenoxyd: $Fe + CO_2 = FeO + CO$ (2). Es entspricht der Koexistenz der drei festen Phasen Kohlenstoff, Eisen, Eisenoxydul für jede Temperatur eine Gasphase von bestimmtem Gesamtdruck $p_{CO} + p_{CO_2}$ und bestimmtem Partialdruckverhältnis p_{CO}/p_{CO_2}. Sind die Gleichgewichtsbedingungen der beiden Teilreaktionen bzw.

$$(1)\quad \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \zeta; \qquad (2)\quad \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \eta,$$

so ergibt sich für den Fall des gekoppelten Gleichgewichts

$$p_{CO} = \frac{\zeta}{\eta} \quad \text{und} \quad P = \zeta \frac{1+\eta}{\eta^2},$$

wo P den (nur von der Temperatur abhängigen) Totaldruck bezeichnet.

Schenck und Heller gehen nun von der Überlegung aus, daß von den drei Kohlenstoffmodifikationen sicher jede einen spezifischen Energieinhalt hat, und daß deshalb die Gleichgewichtskonstanten ζ bei Verwendung verschiedener Kohlenstoffarten verschiedene Werte haben müssen, und zwar den größten für die labilste, den kleinsten für die stabilste Form. Beim Erhitzen von Eisenoxydul bei Gegenwart von amorpher Kohle, von Diamantpulver oder von Graphit werden drei Totaldruck-Temperaturkurven erhalten, von denen diejenige für amorphe Kohle stets oberhalb der für Diamant, und letztere in

ihrem ganzen Verlauf über der Graphitkurve verläuft. Die folgenden Zahlen sind dem Diagramm entnommen.

Temperatur	Gesamtdruck in mm Hg Amorphe Kohle	 Diamant	 Graphit
500^0	59	22	12
550^0	150	89	37
600^0	360	300	75
650^0	750	570	140

Von Smits sind nun mit Recht Zweifel ausgesprochen worden, ob hier wirklich Gleichgewichte vorliegen. Zwei derselben müßten dann metastabilen Zuständen entsprechen. Wenn man nun die Annahme macht, daß sich dieselben für einige Zeit erhalten können, so wäre allerdings die Schlußfolgerung berechtigt, daß bei diesen Temperaturen die Stabilität der Kohlenstoffmodifikationen von der amorphen Kohle über den Diamant zum Graphit wachsen würde. Denn gemäß diesen Gleichgewichtszahlen muß ein mit amorpher Kohle im Gleichgewicht befindliches Gassystem imstande sein, Graphit abzuscheiden, an dem es gleichsam übersättigt ist. (Vgl. hierzu die Versuche von Smits und Wibaut[47a]), die so Diamant in Graphit umwandelten, und die Bemerkungen von Cohen und Strengers[47b]). Smits macht nun die zulässige Annahme, daß die Reaktionen, welche sich abspielen, nicht in der festen Phase vor sich gehen, sondern im Gasraum. Der Kohlenstoff muß sich also mit einer Konzentration in der Gasphase an der Reaktion beteiligen, die seinem Dampfdruck bei der Versuchstemperatur entspricht. Diese Tension kann natürlich ganz außerordentlich klein sein, ihr Einfluß auf die Reaktion richtet sich nur nach dem Verhältnis dieser kleinen Dampfdrucke der verschiedenen Kohlenstofformen. Aus den gemessenen Drucken läßt sich nun das Verhältnis der Tensionen p für amorphe Kohle, p' für Diamant und p'' für Graphit berechnen:

$$\text{Temp.} = 500^0 \quad p:p':p'' = 3{,}7:1{,}8:1$$
$$600^0 \quad p:p':p'' = 5{,}2:4{,}1:1$$

Diese Schlußfolgerungen sind jedoch immer nur unter der Voraussetzung zulässig, daß die metastabilen und stabilen Gleichgewichtszustände wirklich gemessen sind, was bei den ersteren (für amorphe Kohle und Diamant) unwahrscheinlich ist, da sie nur von einer Seite erreicht wurden. Außerdem wäre der Nachweis zu erbringen, daß alle 3 Kohlenstoffmodifikationen identische Dämpfe aussenden; denn nur dann ist eine Beziehung zwischen Dampfdruck und Stabilität theoretisch begründet. Daß auch diese Bedingung nicht sicher erfüllt ist, geht aus dem häufigen Vorkommen dynamischer Isomerien bei den Kohlenstoffverbindungen hervor, eine Tatsache, die in der Reaktionsträgheit begründet ist.

Die Frage nach der Reihenfolge der Stabilität der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen bei mittleren Temperaturen ist demnach noch offen, scheint jedoch auf einem dem angegebenen ähnlichen Wege lösbar zu sein.

Daß der Diamant bei tiefen Temperaturen die stabilste Modifikation des Kohlenstoffs ist, daß also bei irgendeiner Temperatur unterhalb 1000^0 ein Umwandlungspunkt Diamant—Graphit liegt, wurde schon von Roozeboom[48]) vermutet. Es ist nun mittels des von Nernst[49]) ausgesprochenen Wärmetheorems möglich, diesen Umwandlungspunkt schätzungsweise zu berechnen. Nach demselben sind die maximale Arbeit und die Wärmetönung bei der

Umwandlung in einem kondensierten System durch die Beziehungen miteinander verknüpft:

$$A = Q_0 - \beta T^2; \qquad Q = Q_0 + \beta T^2.$$

Q_0 ist die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, A und Q die maximale Arbeit und die Wärmetönung bei der Versuchstemperatur T in absol. Zählung. β ist aus dem Unterschied der spezifischen Wärmen S für Diamant und Graphit nach der Formel $2\beta T = (S_{Graphit} - S_{Diamant})$ zu berechnen. Nach S. 45 ist diese Differenz $= 0{,}0476$ bei $T = 284^0$ und daher $\beta = 0{,}001$. Bei Zimmertemperatur ist $Q = 500$ cal und es berechnet sich daraus $Q_0 = 416$ cal. Beim Umwandlungspunkt T_U ist nun die maximale Arbeit $= 0$, und die dieser Bedingung entsprechende Temperatur ist $T_U = 645^0$. Bei gewöhnlichem Druck ist also der Diamant unterhalb $t = 372^0$ stabil. Daß die Umwandlung bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet wurde, liegt an der großen Reaktionsträgheit, sie ist aber in geologischen Zeiträumen durchaus denkbar. Da nun die bei höherer Temperatur beständige Form, der Graphit, das größere spez. Volumen hat, so muß die Umwandlungstemperatur mit steigendem Druck steigen. Er kann also durch starke Druckerhöhungen bis zu Temperaturen in der Nähe des schmelzenden Eisens erhöht werden, bei denen die Reaktionsträgheit aufgehoben ist. Schätzungsweise ergibt sich hierfür aus der Thomsonschen Formel ein Druck von ca. 10000 Atmosphären.

Diamant. Vorkommen. Der Diamant ist seit den ältesten Zeiten als Schmuckstein bekannt und geschätzt. Bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts war Indien der einzige Fundort. 1727 wurden die Fundstellen in Brasilien in den Provinzen Minas Geraes entdeckt. Anfang des 19. Jahrhunderts wurden im Ural kleine Mengen gefunden und in der Mitte desselben auch in Australien. 1867 wurden die ausgedehnten Diamantfundstellen in Süd-Afrika entdeckt, welche bald einen großen Zuzug zum Vaal veranlaßten.

Da sich der Diamant fast stets vollkommen ausgebildet, also schwimmend gebildet, nie auf einer Unterlage aufgewachsen vorfindet, so ist man über sein Muttergestein noch unklar. Für das ursprüngliche Muttergestein des amerikanischen Diamanten hält man den Itacolumit, ein schiefriges, aus Quarz und Glimmer bestehendes Gestein, in dem man in Brasilien einzelne Kriställchen eingewachsen gefunden hat. Am Kap kommen mit dem Diamanten Serpentin- und Olivingesteine vor, in welchen derselbe wohl ursprünglich eingewachsen war.

Das Vorkommen von Diamanten in Meteoriten konnte lange Zeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden. G. Rose beschrieb 1864 einen Meteoriten, in dem er Graphitkristalle, die dem regulären System angehören, gefunden hatte. Später wurden auch von anderen Graphitwürfel aus Meteoreisen isoliert. 1891 konnte Friedel aus einem amerikanischen Meteor ein schwarzes Pulver isolieren, das aus Kohlenstoff bestand, sehr hart war und das spez. Gew. 3,3 hatte, und bald darauf fand Moissan in demselben Eisen zwei kleine farblose Diamanten.

Die Gewinnung des Diamanten geschieht durch Auswaschen aus den ihn begleitenden Steinen. Das Gewicht des Diamanten beträgt natürlich nur einen außerordentlich kleinen Teil der gesamten Gesteinsmasse. In einigen Minen von Kimberley betrug die Gewichtsmenge nach einem 8jährigen Durchschnitt ungefähr 0,16 g Diamant in 1000 kg Gangart. Das Gewicht wird gewöhnlich nach Karat berechnet. Ein Karat entspricht ungefähr 0,2 g. Der Preis des Diamanten, dessen hauptsächlichste Verwendung diejenige als

Schmuckstein ist, ist natürlich von sehr vielen Faktoren abhängig, Größe, Reinheit, Farbe. Außerdem ändert sich der Preis mit Angebot und Nachfrage. Heute kostet ein guter als Brillant geschliffener Diamant ca. 400 Mark pro Karat. Den Preis für größere Steine erhält man ungefähr, indem man den Preis pro 1 Karat mit dem Quadrat seines Gewichts multipliziert.

Die englische Kapkolonie liefert im Jahr ungefähr 2400000 Karat Diamant, die ca. 500 kg entsprechen und einen Wert von mehr als 60 Millionen Mark repräsentieren. Die Gesamtmenge der Diamanten, die seit ihrer Entdeckung bis 1899 aufgefunden wurde, wird auf 84000000 Karat mit einem Werte von 2300000000 Mark geschätzt (nach Moissan).

Physikalische Eigenschaften. Kristallform. Der Diamant kristallisiert im regulären System in Form von oktaedrischen und kubischen Formen. Häufig sind die Kristallflächen gekrümmt. (Fig. 3—5). Unter den oktaedrischen Formen, welche besonders bei den südafrikanischen Diamanten vorkommen, sind Oktaeder, Granatoeder und Hexakisoktaeder die häufigsten Formen. Doch sind dieselben nur scheinbar holoedrisch ausgebildet. In Wirklichkeit bestehen sie aus Ergänzungszwillingen zweier hemiedrischer Formen. Deutlich tetraedrisch ausgebildete Kristalle sind sehr selten; bei den Zwillingsbildungen

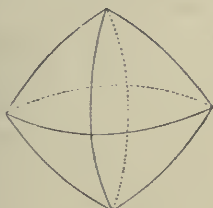


Fig. 3.

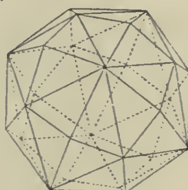


Fig. 4.

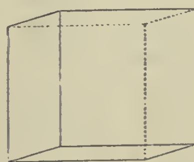


Fig. 5.

sind die Flächen und Kanten der einzelnen Komponenten oft deutlich zu erkennen. Die Würfelform ist für den brasilianischen Diamanten charakteristisch. Beim kurzen Glühen des Diamanten bei Luftzutritt entstehen auf den Flächen Ätzfiguren in Form regelmäßig pyramidaler Vertiefungen von ganz bestimmter Orientierung.

Optische Eigenschaften. Der Diamant in seiner reinsten Form ist farblos und wasserklar, selten trübe. Seine Farbe ist häufig etwas gelblich, der Stein ist dann weniger wertvoll. Tiefe gesättigte Farben, blau, rot, gelb und grün, kommen selten vor und sind sehr geschätzt. Die schwarze Varietät des Diamanten, der Carbonat oder Carbonado, ist unrein, von koksähnlichem Aussehen. Er enthält bis 2 Proz. Verunreinigungen. Auf natürlichen Flächen und besonders nach dem Schleifen ist der Diamant von höchstem Glanz, „diamantglänzend“. Die starke Totalreflexion rührt von seinem hohen Brechungsvermögen her.

Der Brechungsexponent des Diamanten ist einer der höchsten aller bekannten Körper. Martens[50]) beobachtete ihn über ein großes Gebiet des sichtbaren und ultravioletten Teils des Spektrums und berechnete die Eigenschwingung und die einzelnen Brechungsexponenten nach der Ketteler-Helmholtzschen Formel in der Form:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

Die Konstanten haben die Werte $m = 1{,}8755$, $m' = 3{,}7905$. Daraus berechnet sich die Eigenschwingung: $\lambda' = 0{,}12456\ \mu$. Die Brechungsex-

ponenten für einige Wellenlängen bei 14° sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

λ =	313	326	340	347	361	441	467 $\mu\mu$
n =	2,5254	2,5130	2,5008	2,4951	2,4853	2,4478	2,4410

λ =	480	508	533	589 (Na)	643 $\mu\mu$
n =	2,4370	2,4308	2,4253	2,4172	2,4109

Trotzdem der Diamant dem regulären System angehört, zeigt sowohl der natürliche wie der künstliche deutlich Doppelbrechung. Man nimmt an, daß diese ihre Ursache in den starken Drucken hat, welche bei der Entstehung des Diamanten vermutlich auf denselben eingewirkt haben.

Die Lichtabsorption des Diamanten wurde von Ångström[51]) untersucht. Er fand bei 2,62 μ, 4,12 μ, 7,42 μ Absorptionsstreifen, zu denen noch die von Martens berechnete Eigenschwingung bei 0,12456 μ kommt.

Der Diamant fluoresziert und phosphoresziert sehr stark. Die Eigenschaft ist schon seit langer Zeit bekannt. Unter dem Einfluß der Kathoden-, Röntgen-, Becquerel- und Radiumstrahlen leuchtet er in hellem Licht. In einer Crookesschen Röhre bestrahlt, sendet er ein Licht aus, das ein kontinuierliches Spektrum hat mit einigen intensiven Linien im Grün bei 537 $\mu\mu$, im Blau bei 513 $\mu\mu$ und 503 $\mu\mu$[52]). Bei dieser Gelegenheit beobachtete Crookes[53]), daß der Stein sich oberflächlich etwas färbte und sich in Graphit verwandelte. Ähnliches konnte er bei lang andauernder Bestrahlung mit Radium beobachten. Ein etwas gelbliches Stück färbte sich durch die ganze Masse blaugrün, an der Oberfläche dunkel. Die dunklere Färbung verschwand in oxydierenden Mitteln, die durch die ganze Masse verteilte blaugrüne Farbe aber nicht. Vielleicht ist in diesem Falle unter Energiezufuhr durch die Strahlen die bei niedriger Temperatur unbeständige Graphitmodifikation entstanden.

Härte. Der Diamant ist das härteste bekannte Material. Er wird in dieser Eigenschaft vielleicht nur vom Borcarbid übertroffen. Er hat die Härte 10 nach der Mohsschen Härteskala. Die Härte ist auf den verschiedenen Kristallflächen nicht dieselbe, und Diamanten verschiedener Herkunft zeigen ebenfalls kleine Differenzen. Moissan konnte zeigen, daß mit diesen Unterschieden ein Unterschied in der Entzündungstemperatur Hand in Hand geht.

Die Härte des Diamanten ist die Eigenschaft, die seine Verwendung in der Technik bedingt. Da er der härteste Stein ist, so ist er nur mit Diamantpulver zu schleifen. Er dient als Schleifmittel für andere Edelsteine. Diamantsplitter werden als Einlagen in die Spitzen von Gesteinsbohrern verwendet zum Bohren besonders harter Gesteinsarten. Man kann mit einer Diamantspitze auf Glas schreiben, die Tiefe des Risses kann durch den Druck beliebig variiert werden. Zum Glasschneiden ist nur eine natürliche Kristallkante zu verwenden. Der Schnitt muß genau in der Richtung derselben ausgeführt werden. Hierbei spaltet der Diamant das Glas gleichsam. Für technische Zwecke ist der billigere Carbonado gleich gut zu verwenden.

Spez. Gewicht. Die Dichte des Diamanten liegt für die farblosen Arten bei Zimmertemperatur in der Nähe von 3,5. Der höchste gefundene Wert ist 3,549. Die schwarzen Diamanten und der Carbonado haben durchgehends etwas geringere Dichte zwischen 3,0 und 3,4. Der Wert für die

künstlichen farblosen Diamanten ist stets größer als 3,4, für die schwarzen zwischen 3,0 und 3,5.

Ausdehnungskoeffizient. Nach Fizeau[54]) ist der lineare Ausdehnungskoeffizient des Diamanten bei 40^0 0,00000118, und bei 50^0 0,00000132. Der Temperaturkoeffizient der Ausdehnung wird mit sinkender Temperatur immer kleiner. Die Kompressibilität des Diamanten beträgt nach Richards[54a]) zwischen 100 und 500 Atmosphären ca. $5 \cdot 10^{-7}$ Vol/Atm.

Spezifische Wärme. Nach Weber[41]) ist die wahre spezifische Wärme des Diamanten bei verschiedenen Temperaturen durch die Interpolationsformel zu berechnen:

$$\gamma_t = 0{,}0947 + 0{,}000994\,t - 0{,}0_6 36\,t^2.$$

Es ergibt sich daraus für:

$t = 0^0$	50^0	100^0	150^0	200^0
$\gamma = 0{,}0947$	0,1435	0,1905	0,2357	0,2791

Nach Dewar ist die mittlere spezifische Wärme in dem Intervall von

1040 bis 15^0;	+ 18 bis -78^0;	+ 18 bis -188^0;	-78 bis -188^0;
0,366	0,0794[54b])	0,04727	0,01905

-188 bis $-252{,}3^0$
0,00435

Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs beträgt die spezifische Wärme des Diamanten nur ca. $^1/_{20}$ des Wertes bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung von künstlichen Diamanten. Das Problem, den Diamanten künstlich darzustellen, hat nach der Erkenntnis, daß derselbe aus reinem Kohlenstoff besteht, für die Chemiker natürlich viel Reiz gehabt. Es gelang aber erst Moissan, dasselbe zu lösen, indem er eine Lösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen schnell abkühlte. Für gewöhnlich kristallisieren alle Kohlenstoffmodifikationen nach ihrer Lösung in geschmolzenem Eisen beim Abkühlen desselben in der Form des Graphits aus. Falls der Erstarrungsvorgang unter großem Druck stattfand, gelang es, mikroskopische Kriställchen von farblosen und schwarzen Diamanten zu erhalten. Diesen Druck konnte Moissan unter Verwendung der Tatsache erreichen, daß Schmiedeeisen beim Erstarren sein Volumen verringert, während mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen sich dabei ausdehnt. Wenn nun in die im elektrischen Ofen geschmolzene Metallmasse ein schmiedeeiserner Zylinder eingesenkt wurde, der in seinem Innern mit Kohlepulver vollgepreßt war, und wenn nach der Schmelzung desselben der die Schmelze enthaltende Kohletiegel durch Einsenken in Wasser schnell abgekühlt wurde, so waren die Bedingungen für das Auftreten eines enormen Druckes in dem innersten Teil der Masse erfüllt. Durch Lösen des Metalls in Säuren und vielfache Reinigungsmethoden konnten mikroskopische Teilchen isoliert werden, welche sich chemisch als Kohlenstoff erwiesen, und in ihrem physikalischen Verhalten, sowie in ihren Kristalleigenschaften identisch mit dem natürlichen Diamant waren. Ähnliche Versuche stellten u. a. Ludwig[55]) und Borchers[56]) an, indem sie kohlenstoffhaltiges Eisen unter großem Druck, den sie von außen auf die Masse ausüben ließen, erstarren ließen. Hannay[57]) ging von dem Gedanken aus, organische Substanzen bei hohen Temperaturen in geschlossenen Gefäßen durch Alkalimetalle zersetzen zu lassen. Haßlinger und Wolf[58]) lösten Kohle in Silikatschmelzen von ähnlicher Zusammensetzung wie die Gesteinsarten, in denen der natürliche Diamant

gefunden wird, und ließen dieselben von ca. 1400° abkühlen. Sie fanden, daß eine Bildung von kleinen Diamanten nur in kristallinisch erstarrenden Schmelzen stattfindet, und daß die Geschwindigkeit der Abkühlung von keinem Einfluß ist. Während Moissan und die anderen Darsteller, die mit großen Drucken operierten, annehmen, daß die Abscheidung des Diamanten eine vorherige Schmelzung des Kohlenstoffs zur Bedingung hat, die eben nur unter sehr hohem Druck der Verdampfung vorausgeht, nimmt Haßlinger an, daß eine intermediäre Carbidbildung für die Abscheidung des Kohlenstoffs als Diamant notwendig ist. Auf eine andere Wirkung des Druckes wurde schon früher hingewiesen S. 48. Die Größe der künstlichen Diamanten ist in allen Fällen sehr gering, so daß die Darstellung vorläufig nur wissenschaftliches Interesse beansprucht.

Bei hohen Temperaturen wandelt sich der Diamant in Graphit um. Es geschieht dies entweder über den Umweg seiner Lösung in Eisen oder bei seiner Verbrennung. Diese Beobachtung machte schon Lavoisier, als er 1772 die Verbrennung des Diamanten und die Entwicklung eines Gases nachwies, „qui précipite l'eau de chaux".

Graphit. Das Vorkommen des Graphits ist sehr verbreitet. Er findet sich hauptsächlich im kristallinen Schiefer (Gneis, Tonschiefer, Glimmerschiefer). Er ersetzt in den Gesteinen vielfach den Glimmer und bildet den Graphitschiefer. In einzelnen Täfelchen kommt er im körnigen Kalk vor, wo er häufig deutliche Kristallflächen aufweist. Meist erscheint er in unregelmäßigen Plättchen oder als Staub, der den Kalk vollkommen imprägniert und ihn schwarz färbt. Auch findet man nicht selten größere Massen reinen Graphits in blättriger und strahliger Struktur. Die Fundstellen für den reinen Graphit sind besonders in Sibirien im Gouvernement Irkutsk, in Ceylon, Spanien, Borrowdale in England, die Gegend von Passau, Böhmen, Mähren und Steiermark.

Der Graphit kristallisiert aus geschmolzenem Eisen und findet sich auch in der Natur in Form sechsseitiger Blättchen, welche dem monoklinen System angehören.

Die Zusammensetzung ist je nach dem Fundorte eine verschiedene. Die geologischen Verhältnisse der Graphitlagerstätten scheinen dafür zu sprechen, daß aller Graphit organischen Ursprungs ist, und daß die primär vorhandene Kohle durch den Druck des auflastenden Gesteins in Graphit verwandelt wurde. Eine Reduktion aus kohlenoxydhaltigen Exhalationen, wie sie Weinschenk[60]) annimmt, scheint nicht die Ursache der Graphitbildung zu sein. Nach Kretschmer[59]) ist die mittlere Zusammensetzung einer Anzahl Graphite verschiedener Herkunft die folgende:

Fundort	Kohlenstoff	Flüchtige Stoffe	Asche
Mariinskoi	38,91	1,77	59,32
Passau	42,67	3,49	53,98
Böhmen	43,90	2,60	53,50
Mähren	53,0	3,0	44,0
Ceylon	62,5	5,0	32,5
Steiermark	73,30	1,63	25,07

Für die Bleistiftfabrikation liefern die böhmischen Graphite, zur Herstellung von Schmelztiegeln die Passauer und Ceylongraphite brauchbares Material.

Zur Geschichte der Entdeckung der Kohlenatur des Graphits sei kurz bemerkt, daß schon seit sehr langer Zeit eine Reihe von Mineralien unter dem Namen Graphite bekannt waren, die die gemeinsame Eigenschaft hatten, auf Papier einen Strich zu hinterlassen. Im Jahre 1778 sprach Scheele die Ansicht aus, daß der Graphit vielleicht eine Art mineralischer Kohle darstellte, und 1800 stellte Mackenzie fest, daß Graphit bei der Verbrennung dieselbe Menge Kohlensäure lieferte, wie die reine Kohle.

Um ein reines Material aus dem natürlichen Graphit zu erhalten, muß man, da er stets eine große Menge Verunreinigungen enthält, ein umständliches Reinigungsverfahren anwenden. Dumas und Stas[61]) verfuhren zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmungen so, daß sie den Graphit zuerst mit Kali bei Rotglut behandelten. Nach dem Aufschlemmen in Wasser wird er mit Salzsäure und dann mit Königswasser gekocht. Dann wird bei heller Rotgluthitze 18 Stunden lang ein Strom von Chlor darüber geleitet, bis keine flüchtigen Chloride, besonders Eisenchlorid mehr entweichen. Ein so gereinigtes Material hinterläßt bei der Verbrennung nur Spuren von Silicium. Nach Threlfall[61a]) ist es vorteilhaft, den Graphit vor der Reinigung durch Behandeln mit Oxydationsmitteln aufschwellen zu lassen. (Vgl. S. 56).

Die Verwendung des Graphits gründet sich auf seine kristallographischen Eigenschaften, seine leichte Spaltbarkeit nach der Basis, welche sein Zerreiben in kleine Schüppchen bedingt. Hierauf beruht seine Verwendung in der Bleistiftfabrikation und als Schmiermittel in Fällen, wo die Anwendung von Ölen ausgeschlossen ist. Die feinen Graphitteilchen schmiegen sich den Unebenheiten der reibenden Materialien an und vermitteln durch ihre glatte Oberfläche ein leichteres Gleiten. Seine gute Leitfähigkeit der Elektrizität sowie seine geringe chemische Angreifbarkeit bedingen seine ausgezeichnete Verwendbarkeit als Elektrodenmaterial. Die zuletzt genannte Eigenschaft verbunden mit seiner hohen Entzündungstemperatur und seine Unschmelzbarkeit macht den Graphit als Gefäßmaterial bei hohen Temperaturen verwendbar. Bei Ausschluß der Luft ist er für die höchsten Temperaturen des elektrischen Ofens unentbehrlich.

Physikalische Eigenschaften. Die Farbe des Graphits ist ein metallisches Grau, ähnlich der Farbe des Bleies, er ist auch in sehr dünnen Schichten nicht durchscheinend; häufig zeigt die Oberfläche starken Metallglanz. Er ist weich und biegsam und fließt nach Threlfall[71a]) unter starkem Druck, wie eine Flüssigkeit. Sein Härtegrad ist nach der Mohsschen Härteskala kleiner als 1. Nach Graham ist er durchlässig für Gase[62]).

Die Dichte des Graphits ist je nach seiner Herkunft etwas verschieden. Sie schwankt nach den Angaben von Rammelsberg[63]) bei Zimmertemperatur zwischen 2,17 und 2,32. Moissan fand für künstliche Graphite Werte, die zwischen 2,1 und 2,25 liegen. Dewar[64]) untersuchte das Verhalten bei der Temperatur der flüssigen Luft und fand dort die Dichte eines künstlichen Graphits $=2{,}1302$, die bei 17^0 2,0990 war. Streintz[88]) beobachtete bei einem Graphitstab, den er durch starkes Pressen von Graphitpulver herstellte, die Dichte 3.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist nach Dewar[65]) zwischen -190 und $+17^0=0{,}0000244$. Ein natürlicher Graphit zeigt nach Fizeau[66]) den Wert 0,00000786 bei 40^0 und 0,00000796 bei 50^0.

Die Kompressibilität des Graphits (spez. Gew. 2,42) beträgt nach Richards[54a]) zwischen 100 und 500 Atmosphären $3 \cdot 10^{-6}$ Vol/Atm.

Spezifische Wärme. Von Weber[41]) wurde die spezifische Wärme des Graphits für ein Intervall von ca. 1000° bestimmt. Es ergibt sich daraus, daß dieser Wert mit der Temperatur äußerst stark zunimmt, daß also das Dulong-Petitsche Gesetz, welches für niedere Temperaturen für die drei Kohlenstoffmodifikationen nicht erfüllt ist, mit steigender Temperatur immer besser stimmt. In der folgenden Tabelle sind die Werte von Weber, welche bis —186° von Behn[67]) ergänzt sind, eingetragen. Die Zahlen bedeuten die wahren spezifischen Wärmen bei den entsprechenden Temperaturen. In der letzten Spalte der Tabelle sind die aus den angegebenen Zahlen berechneten Atomwärmen eingetragen.

Temperatur	Spez. Wärme	Atomwärme	Mittl. spez. Wärme
—186°	0,041	0,49	0,075 (—79 bis —186°)
— 79°	0,111	1,33	0,141 (+18 bis — 79°)
0°	0,161	1,93	Beob. Behn
— 50°	0,114	1,37	Beob. Weber
— 10,7°	0,144	1,73	
+ 10,8°	0,160	1,93	
61,3°	0,199	2,39	
138°	0,252	3,03	
202°	0,297	3,56	
249°	0,325	3,90	
642°	0,445	5,33	
822°	0,454	5,45	
977°	0,467	5,60	

Etwas kleinere Werte als Behn erhielt Dewar[54b]), der die Bestimmungen bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs hinab ausdehnte. Er fand in dem Intervall

+18 bis —78°;	+18 bis —188°;	—78 bis —188°;	—188 bis —252,5°
0,1341	0,0948	0,0599	0,0133

Die Beobachtungen von Behn lassen sich in eine Formel, welche die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ausdrückt, zusammenfassen:

$$c = 0{,}161 + 0{,}000628\,t - 0{,}000000112\,t^2.$$

Sie stimmt bei den tieferen Temperaturen gut mit den Beobachtungen von Weber. Nach letzteren steigt die spezifische Wärme zuerst sehr stark mit der Temperatur an, während von ca. 300° an der Temperaturkoeffizient ein sehr kleiner wird. Die Werte der Atomwärmen scheinen sich asymptotisch dem vom Dulong-Petitschen Gesetz verlangten Wert von ca. 6 zu nähern. Dewar[68]) hat noch die mittlere spezifische Wärme zwischen 19 und 1040° zu 0,310 bestimmt. Dieser Wert paßt nicht gut zu dem von Kunz[42]) aus den Weberschen Zahlen für 1041° berechneten Wert 0,3833. Violle[69]) hat Beobachtungen zwischen 0° und 1000°, 2000° und 3000° gemacht und schließt aus seinen Zahlen auf ein lineares Ansteigen der spezifischen Wärmen in diesem Temperaturgebiet.

Die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Graphitsorten wurde von Muraoka[70]), Artom[71]) und Piesch[72]) gemessen. Sie fanden für

Graphit aus Sibirien bei 0° $0{,}0871 \cdot 10^4$
„ „ Ceylon „ 0° $0{,}079—0{,}385 \cdot 10^4$
„ „ Grönland „ 15° $0{,}247 \cdot 10^4$

Die Leitfähigkeit ist also bei den bestleitenden Proben ungefähr ein Drittel der Leitfähigkeit des Quecksilbers*) ($1{,}063 \cdot 10^4$ bei 0^0).

Bildung aus anderen Kohlemodifikationen. Es wurde schon erwähnt, daß der Graphit bei hohen Temperaturen die stabilste Form des Kohlenstoffs darstellt. Seine künstliche Darstellung muß also in der Hitze vor sich gehen. Auf den Spitzen der Kohleelektroden von Bogenlampen setzen sich pilzartige Wucherungen von Graphit ab. Diamanten verwandeln sich bei der Verbrennung teilweise in Graphit. Alle Kohlearten, die man längere Zeit im elektrischen Ofen erhitzt, gehen allmählich in die stabile Modifikation über. Der aus dem Dampfzustand kondensierte Kohlenstoff bildet feines Graphitpulver. Außer diesen Bildungen durch die Hitze allein ist besonders wichtig die Kristallisation des Kohlenstoffs aus geschmolzenen Metallen als Graphit, von der schon mehrmals die Rede war. Von praktischer Bedeutung ist hier nur das Eisen. Charpy[73]) gibt an, daß man eine unbegrenzte Menge Kohlenstoff in Graphit überführen kann, indem man Eisen bei Gegenwart von Kohle oder kohlehaltigen Gasen, Leuchtgas oder Kohlenoxyd, auf 1000^0 erwärmt. Die Umwandlung geht hier, da der Graphit die stabilere und somit die schwerer lösliche Form ist, kontinuierlich vielleicht über den Umweg eines Eisencarbids vor sich. Wenn kohlenstoffhaltige Verbindungen sich bei hoher Temperatur zersetzen, scheidet sich der Kohlenstoff in Form von Graphit ab. Es wurde dies von Moissan[74]) bei der Zersetzung der Carbide im elektrischen Ofen, außerdem bei dem Zerfall des Cyans, Acetylens und Schwefelkohlenstoffs beobachtet[75]).

Im Anschluß an die letzte erwähnte Bildungsweise durch Zersetzung kohlehaltiger Materialien ist die technisch wichtigste Darstellungsmethode aus unreiner Kohle nach dem Acheson-Verfahren zu erwähnen. Bei der Darstellung des Carborundums (SiC) hatte sich gezeigt, daß die innere Kohlenseele der elektrischen Öfen, welche die Stromleitung übernahm, nach Beendigung des Erhitzens in Graphit umgewandelt war. Außerdem wurde die Kohlenstoff-Siliciummischung in der Nähe des heißesten Teiles sehr arm an Silicium und reich an Graphit gefunden. Darauf beruht ein Teil des Acheson-Patents. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß im elektrischen Ofen die Kohle besser in Graphit übergeführt wird, wenn intermediär ein Carbid gebildet wird, als wenn sie einfach erhitzt wird, ohne daß dies geschieht. Es empfiehlt sich daher, den Kohlen (am besten Anthrazite) Zuschläge von Kieselsäure, Tonerde, Fe_2O_3, MgO, und Kalk zuzufügen. Der Vorgang ist der, daß primär im elektrischen Ofen die Carbide entstehen. Diese zersetzen sich dann unter Abscheidung von Graphit, während der metallische Bestandteil nach den kälteren Teilen des Ofens destilliert. So kommt es, daß der Endgraphit viel reiner ist als die Ausgangskohle und daß diese Reinigung mit der Dauer der Erhitzung immer weiter fortschreitet. Während der Dauer des Prozesses nimmt das Leitvermögen der Ofenmasse zu. Der künstliche Graphit ähnelt äußerlich, besonders wenn er starkem Drucke ausgesetzt war, dem natürlichen (Fitzgerald[76])).

Nach einem anderen Verfahren von Girard und Street wird das zu graphitierende Kohlestück, welches aus reinem Kohlepulver unter Zusatz von ca. 2 Proz. fremden Beimengungen geformt ist, durch einen Kohlebogen hindurchgeführt.

*) Über den Temperaturkoeffizienten Näheres bei der amorphen Kohle.

Chemisches Verhalten. Über die Verbrennung des Graphits wurde schon früher gesprochen: der Entzündungspunkt ist nicht bei allen Graphitsorten genau der gleiche, es finden sich je nach dem Ursprung oder der Herstellungsart kleine Unterschiede. Moissan schließt daraus auf das Vorhandensein verschiedener Graphitmodifikationen. Es ist dies kein vollständig bindender Schluß, denn Oberflächenerscheinungen, die mit der Größe der einzelnen Kriställchen, welche die Masse des Graphits bilden, in Zusammenhang stehen, können sehr gut bedeutende Wirkungen auf Reaktionsgeschwindigkeiten, welche die Lage der Entzündungstemperatur in hervorragender Weise beeinflussen, ausüben. Es scheint überhaupt kaum statthaft, von einem so kompliziert aufgebauten Körper, wie es der Graphit sicher ist, als von einer einheitlichen Substanz zu reden.

Während der Diamant anderen Oxydationsmitteln als Sauerstoff gegenüber bei hohen Temperaturen sehr beständig ist, unterscheidet sich der Graphit sehr charakteristisch von ihm durch sein Verhalten gegen einige wäßrige Oxydationsmittel. Rauchende Salpetersäure greift ihn nicht an, Luzi[77]) beobachtete aber, daß einige Graphitsorten, welche in der Kälte mit der Säure befeuchtet waren, beim Erhitzen aufschwellen. Er konnte so die einzelnen Graphitarten in zwei große Gruppen einteilen, in „Graphite", welche diese Erscheinung des Aufblähens zeigten, und in „Graphitite", die bei derselben Behandlung unverändert blieben. Eine Anzahl natürlicher Graphite wurden von Moissan[81]) nach ihrem Verhalten gegenüber der Luzischen Reaktion eingeteilt, und zwar gehören zu den Graphiten die Ceylon-, Ticonderoga- und Greenvillegraphite, zu den Graphititen diejenigen von Borrowdale, Mugran, Schwarzbach und aus Australien. Die künstlichen Produkte gehören meistens zu der Klasse der Graphitite. Wie Moissan nachwies, zeigt jedoch der aus geschmolzenem Platin auskristallisierende Graphit die Luzische Reaktion. Im Moment des Aufblähens entwickelt sich eine kleine Menge Kohlensäure. Nach diesem Vorgang ist jedoch der Graphit nach Threlfall[61a]) chemisch und physikalich nicht merkbar verändert. Vielleicht ist, wie Ostwald[78]) vermutet, der Unterschied dieser beiden Graphitarten nur ein rein physikalischer, daß der Graphit aus aneinander gelagerten sehr reaktionsfähigen kleinen Blättchen, und der Graphitit aus zusammenhängenden kompakten Massen besteht. Eine andere sehr interessante Oxydationsreaktion wurde von Brodie[79]) aufgefunden. Bei der Behandlung von Graphiten mit Chloraten bei Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure entstehen sehr hochmolekulare grüne und gelbe unlösliche organische Massen, welche unter dem Namen Graphitsäuren zusammengefaßt werden. Sie enthalten außer Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff. Weil diese Substanzen häufig schön kristallinisch erschienen, hielt man sie für einheitliche Substanzen und gab ihnen die einfachen Formeln $C_{11}H_4O_5$ und $C_{11}H_4O_6$. In einer ausführlichen Untersuchung gibt Staudenmaier[80]) an, daß man leicht Graphitsäure erhält, wenn man den Graphit in einem Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 und Salpetersäure (1,4) allmählich mit festem Kaliumchlorat behandelt. Dabei verwandelt er sich, ohne seine Gestalt zu ändern, in ein grünes Produkt, welches durch Behandeln mit $KMnO_4$ in die gelbe Graphitsäure übergeht. Es ist dies eine so reine Pseudomorphose der Säure nach dem ursprünglichen Graphit, daß man leicht an der durchsichtigen Substanz die kristallographischen Eigenschaften des Graphits studieren kann. Beim Erhitzen zersetzt sich die Graphitsäure explosionsartig unter

Entwicklung von CO, CO_2 und H_2O, während eine schwarze, kohleartige Substanz zurückbleibt, die Pyrographitsäure. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht ein schwarzes als Pseudomorphose zur Graphitsäure und so auch zum Graphit auftretendes Produkt, welches auch in seinen sonstigen Eigenschaften sehr an Graphit erinnert. Neben der Graphitsäure entsteht bei allen Oxydationsprozessen des Graphits und seiner Oxydationsprodukte die schon im Anfang mit Bezug auf die Molekulargröße des Kohlenstoffs erwähnte Mellitsäure. Auf jeden Fall ist die Graphitsäure ein viel komplizierterer Körper, als man zuerst anzunehmen geneigt war, sie ist amorph und die vermeintliche leichte Kristallisationsfähigkeit ist lediglich eine Pseudomorphose. Die Bildung der Graphitsäure ist für den Graphit zum Unterschied von Diamant und amorpher Kohle charakteristisch. Ersterer wird durch das starke Oxydationsmittel überhaupt nicht verändert, letztere geht in lösliche Substanzen und Kohlensäure über. Durch die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation stattfindet, ist eine gewisse Klassifikation der Graphite gegeben (Moissan[81])).

In seinen anderen chemischen Reaktionen unterscheidet sich der Graphit nur quantitativ von der amorphen Kohle, z. B. bei seiner Reaktion mit Fluor, die in dunkler Rotglut vor sich geht, während sie bei der amorphen Kohle schon bei niederer Temperatur eintritt.

Amorphe Kohle. Unter dem gemeinsamen Namen der amorphen Kohlen werden alle Kohlenmodifikationen zusammengefaßt, welche weder die Eigenschaften des Diamanten noch des Graphits haben. Die in der Natur vorkommenden Arten sind als Übergangszustände von der Substanz der Pflanzen- und Tierkörper bis zum reinen Kohlenstoff anzusehen. Sie sind durch langsame Zersetzung fossiler organischer Reste, besonders von Pflanzen, unter Wasser entstanden. Es ist höchst wahrscheinlich, daß auch die Hitze bei der Verkohlung von Einfluß war, denn organische Reste, die in größeren Massen gelagert sind, erwärmen sich. Es kann dies zu vollständiger Verkohlung im Innern führen, sogar zur Bildung von Graphit. Interessante Versuche, die Entstehung der Kohlen im Laboratorium nachzuahmen, hat Stein[81a]) ausgeführt. Holz und Wasser wurden in Glasröhren eingeschmolzen und verschieden lange auf hohe Temperaturen erhitzt. Die gewonnenen Produkte wurden analysiert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	Dauer des Erhitzens	Proz. Kohlenstoff	Proz. Wasserstoff
245°	9 Stunden	64,3	5,4
250°	6 „	69,2	5,1
255°	6 „	70,3	5,2
265°	5 „	72,8	4,7
275°	5 „	74,0	4,5
280°	5 „	77,6	4,1
290°	5 „	81,3	3,8

Auf den Fortschritt und die Geschwindigkeit der Verkohlung hat die Temperatur, die Zeit und der Druck einen großen Einfluß. In der Natur wird der hohe Druck durch das Gewicht der auflagernden Erdmassen ausgeübt, die verhältnismäßig niedere Temperatur wird durch die Zeit ausgeglichen. Nach diesen Versuchen kann man der Zusammensetzung nach alle Kohlenarten vom Kohlenstoffgehalt des Holzes bis zur Steinkohle erzeugen Außer diesen Einflüssen scheint es auch möglich, daß die Tätigkeit von Bak-

terien bei der Anreicherung der Pflanzenteile an Kohlenstoff beteiligt ist. Die Gesamtmenge der natürlichen Kohlen ist ihrer Entstehung gemäß als sehr unreiner Kohlenstoff zu betrachten, da derselbe stets in Verbindung mit der organischen Muttersubstanz verbleibt. Man unterscheidet unter diesen Substanzen, welche als Brennmaterialien ihre ungeheuer ausgedehnte Verwendung finden, je nach dem Fortschritt der Verkohlung das unveränderte Holz (welches in Holzkohle übergeführt wird), den Torf und die mineralischen Kohlen, die Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit. Man bezeichnet im allgemeinen fossile Kohlen, die jünger sind als die Kreideformation, als Braunkohlen, ältere als Steinkohlen.

Der Steinkohlenreichtum der Erde ist ein sehr großer. Er ist jedoch nicht unerschöpflich, und man hat geschätzt, daß bei Annahme einer ähnlichen Zunahme des Verbrauchs, wie der bis jetzt beobachtete, die Steinkohlenlager der heutigen Kulturstaaten nach 200 bis 300 Jahren erschöpft sein werden (F. Fischer). Die Kohlenförderung verteilte sich in den letzten 50 Jahren auf die wichtigsten Staaten in Millionen Tonnen (1000 kg) wie folgt:

	Steinkohle						
	1850	1860	1870	1880	1890	1895	1905
Deutschland	5	14	26	47	70	80	121
Österreich	1	2	4	6	9	10	—
Belgien	6	10	14	17	20	19	228
Frankreich	4	8	13	19	25	28	36
Rußland	—	—	1	3	6	8	17
Großbritannien	46	86	112	149	184	192	240
Verein. Staaten Amerikas	6	15	36		140	172	253

In Deutschland betrug die Produktion an Steinkohle
im Jahre 1900 109290237 t mit einem Wert von 966065000 Mark und
„ „ 1906 137117926 t „ „ „ „ 1224581000 „

Man teilt die Steinkohlen nach ihrem Kohlenstoffgehalt ein in:

1. Anthrazitkohlen mit einem Gehalt von 93—95 Proz. C. Dieselben brennen ohne Flamme und Rauch. Ihre Entzündungstemperatur liegt bei ca. 800°. Sie bilden die reinste Form der natürlichen Kohlen.

2. Magere Kohlen mit 90—93 Proz. C. Sie brennen mit kurzer Flamme und sind ein gutes Heizmaterial.

3. Fette Kohlen mit 80—90 Proz. C. Es sind dies diejenigen Kohlen, die besonders bei der Destillation zur Gewinnung von Leuchtgas und der teerigen und flüssigen Destillationsprodukte von großem Wert sind. Sie schmelzen und blähen sich im Feuer und liefern einen gut zusammenhaftenden Koks. Da ihr Heizwert ziemlich bedeutend ist, sind sie auch als Heizmaterial gut zu verwenden. Dulong stellte eine empirische Formel auf, um den Heizwert der fetten Kohlen zu berechnen.

$$\text{Heizwert} = 8080\,C + 34462\left(H - \frac{O}{8}\right)\ \text{Cal.}$$

Wenn C, H, O den Kohlenstoffgehalt, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der zu untersuchenden Kohlen angibt, stellt die Formel den Heizwert in Calorien ziemlich gut dar.

4. Trockene Kohlen mit 75—80 Proz. C liefern bei der Verbrennung eine große Flamme und viel Rauch. Bei der Destillation entsteht viel eines nicht gut leuchtenden Gases.

Die Zusammensetzung einiger Steinkohlen ist in der folgenden Tabelle angegeben (F. Fischer).

Fundort	C	H	N	O	S	Asche	H_2O
Germania (Ruhr) . .	80,91	3,11	0,91	7,14	0,51	7,42	—
Duttweiler (Saar) . .	83,63	5,19	0,60	9,06	—	1,52	—
Königshütte Förderk.	60,27	3,27	0,68	10,72	1,22	10,83	4,23
„ Nuß . .	73,36	4,32	1,10	10,22	0,41	5,44	5,56

Steinkohlen enthalten größere oder kleinere Mengen ungesättigter organischer Verbindungen, die rasch aus der Luft Sauerstoff aufnehmen. Dadurch nehmen die Kohlen an Gewicht zu. Eine andere Art von Verbindungen verbrennt langsam mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser. Je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen kann die Steinkohle beim Lagern an Gewicht zu- oder abnehmen, auf jeden Fall verliert sie aber an Brennwert. Bei der Lagerung der Kohlen sind diese Verhältnisse besonders bei der Regelung der Ventilation zu berücksichtigen.

Die Braunkohlen sind in der Verkohlung noch nicht so weit fortgeschritten wie die Steinkohle. Sie haben eine braune Farbe und lassen, besonders als Lignite, noch deutlich die Holzstruktur erkennen. Die erdige Braunkohle bildet braune Massen, die in Stücke zerfallen gefunden werden.

Die Pechkohle, welche einen Kohlenstoffgehalt von höchstens 75 Proz. hat, ist schwarz, mit muscheligem Bruch und wird zu Schmucksachen (Jett) verwendet. Bei der Destillation liefern die Braunkohlen Paraffine und flüssige Brennstoffe.

Der Torf ist das wenigst gute Brennmaterial. Er ist nicht fossilen Ursprungs, sondern er bildet sich durch Zersetzung der verschiedensten Pflanzen bei Gegenwart von Wasser. Der Wassergehalt des frischen Torfes ist sehr hoch; der an der Luft getrocknete enthält meist noch 15—20 Proz. H_2O.

Die Zusammensetzung der Trockensubstanz eines bayrischen Torfes ist: 55,6 Proz. C, 5,87 Proz. H, 32,7 Proz. O, 0,85 Proz. N und 4,98 Proz. Asche. Der Aschegehalt kann bis zu 20 Proz. steigen. Wegen seines geringen Kohlenstoffgehalts gegenüber den anderen Bestandteilen ist es nicht rationell, den Torf zu verschicken. Er wird deshalb vorwiegend am Fundort verwendet. Seine nützliche Verwendung in der Torfstreu ist durch die adsorbierenden Eigenschaften der Kohle bedingt.

Es wurde schon im Anfang gesagt, daß die wesentliche Verwertung der Kohlenvorräte der Erde in der Gewinnung von Energie besteht, die der Erde im Lauf der Jahrtausende von der Sonne zugestrahlt wurde; der Kohlenstoff ist also ein Energieüberträger. Der Kohlenstoff, der in Form von Kohlendioxyd in der Atmosphäre stets vorhanden ist, entsteht unter Vermittlung der grünen Pflanzen durch Reduktion unter Absorption der strahlenden Sonnenenergie. Wie groß diese Energiemengen sind, welche uns von der Sonne in brauchbarer Form als Brennstoffe geliefert werden, hat Fischer[82]) ungefähr geschätzt. Deutschland hat 14 Millionen Hektar Waldfläche. Der jährliche Zuwachs an Holz beträgt ca. 50 Millionen Tonnen, von denen man annehmen kann, daß 40 Millionen Tonnen früher oder später zur Verbrennung gelangen. Wenn man annimmt, daß die ganze Holzmasse aus Zellulose besteht, und die bei der Verbrennung von 1 kg derselben zu Kohlensäure und Wasser freiwerdenden 4200 Cal berücksichtigt, so ergibt sich, daß von 1 qm Wald pro Jahr bei der Verbrennung ca. 1500 Calorien geliefert werden können. Diese

Energiemenge muß aber dem Quadratmeter Waldfläche durch die Sonnenstrahlung zugestrahlt worden sein. Dieselbe können wir in Form von Wärme und teilweise je nach der Vollkommenheit unserer Maschinen in Form anderer Energiearten wiedergewinnen. Wir sind aber nicht auf diese stets nachgelieferten Energiemengen angewiesen, sondern vernutzen die seit Jahrtausenden der Erde zugestrahlten, welche in den natürlichen Kohlenlagern aufgespeichert zu unserer Verfügung sind. (Näheres hierüber bei der „Assimilation des Kohlendioxyds".)

Für die Untersuchung der Eigenschaften der amorphen Kohle sind die natürlichen Kohlen wegen ihrer Unreinheit nicht geeignet. Es soll deshalb hier die Darstellung der künstlichen Kohlen besprochen werden, welche hierfür brauchbarer sind. Sie können bei niedrigen und hohen Temperaturen entstehen.

Bei relativ niederer Temperatur entsteht Kohle beim Behandeln einer Anzahl organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Besonders Kohlehydrate verkohlen leicht bei dieser Behandlung. Die Schwefelsäure scheint hier einfach der Verbindung die Elemente des Wassers zu entziehen. Dieselbe Reaktion zeigen mehrwertige Alkohole. Bei der Zersetzung endothermer Verbindungen durch Explosion scheidet sich amorpher Kohlenstoff ab. Hierher gehören das Acetylen und die Acetylenhalogenide. Bei dieser Art der Bildung wird stets eine sehr lockere und unreine Kohle erhalten, welche geneigt ist, Verunreinigungen in großer Menge zu adsorbieren und festzuhalten. Eine Kohleabscheidung wurde von Billiter bei der Elektrolyse von Acetylensilber auf der Anode beobachtet; der von Coehn beschriebene Niederschlag auf der Kathode bei Elektrolyse von Schwefelsäure mit Kohlenelektroden ist wohl sicher der Zersetzung einer intermediär gebildeten organischen Verbindung zuzuschreiben. Haber und Tołłoczko[83]) fanden, daß in einem Gemisch von Bariumcarbonat und Bariumchlorid bei der Elektrolyse bei ca. 600^0 an der Kathode Kohlenstoff in nahezu quantitativer Stromausbeute abgeschieden wurde. Außerdem kann man amorphe Kohle durch Reduktion von Kohlenoxyden und Carbonaten durch Metalle herstellen. Man erhält z. B. durch Reduktion der Kohlensäure durch brennendes Magnesium eine sehr reine Kohle. Für solche Fälle, wo das gleichzeitig gebildete MgO die Weiterverwendung der so erhaltenen Kohle nicht stört, ist die Verbrennung von Magnesiumpulver in fester Kohlensäure eine gute Methode, um ein wasserstofffreies, fein verteiltes Kohlepräparat zu erhalten. Die Alkalimetalle, ebenso wie metallisches Calcium, reduzieren Kohlendioxyd, Eisen bei erhöhter Temperatur das Kohlenoxyd. Die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlensäure und feste amorphe Kohle soll an anderer Stelle besprochen werden.

Die eigentlichen pyrogenen Reaktionen, welche jetzt besprochen werden sollen, sind irreversible Vorgänge, welche mit einer tiefgreifenden Veränderung im ganzen Molekül der organischen Verbindung vor sich gehen. Wenn man organische Substanzen unter Luftabschluß hohen Temperaturen aussetzt, entweichen Gase und eine kohlige Substanz bleibt zurück. Dieselbe ist stets, besonders durch Wasserstoff, verunreinigt. Die Menge der Verunreinigungen wird kleiner, je höher die Temperatur bei der Verkohlung war. Ebenso wie die Steinkohlen als keine einheitlichen Substanzen anzusehen sind, sondern als komplizierte organische Verbindungen, die mit der Dauer des Verkohlungsprozesses immer kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer werden, kann man dasselbe von diesen ganz analog nur künstlich verkohlten organischen Substanzen annehmen. Eine der reinsten Kohlen ist die Zuckerkohle, die

durch Erhitzung von Zucker als glänzende schwarze Masse entsteht. Durch Erhitzen im Chlorstrom auf 1000° kann man sie fast vollständig von Wasserstoff befreien. Sie ist, da sie hohen Temperaturen ausgesetzt war, gegen chemische Angriffe ziemlich beständig und hat die Dichte 1,8.

Ruß nennt man diejenige Kohle, die sich aus leuchtenden Flammen abscheidet, wenn man dieselben durch einen kalten Gegenstand abkühlt. Es ist dies der Kohlenstoff, der sich aus kohlenstoffreichen Gasen durch die Hitze der Verbrennung abscheidet, dabei ins Glühen gerät und so die Leuchtkraft der Flammen bedingt. Für gewöhnlich verbrennt er in dem äußeren Teil der Flammen mit dem dort reichlich vorhandenen Sauerstoff zu Kohlensäure, durch Abkühlung kann aber bewirkt werden, daß sich der Kohlenstoff in Form von Ruß absetzt. Technisch stellt man den Ruß, der u. a. als Malerfarbe Verwendung findet, aus aromatischen Verbindungen, z. B. Naphtalin, oder durch Zersetzen von Acetylen dar. Er ist schwer bei tiefer Temperatur zu reinigen; die Eigenschaften einer reinen Kohle, welche noch nicht hohen Temperaturen ausgesetzt war, sind daher noch wenig untersucht. Seine Dichte, die 1,78 beträgt, steigt nach kurzem Erhitzen auf 476° auf 1,87 (Moissan). Ebenso steigt seine Entzündungstemperatur von 371° auf 440° und nach dreistündigem Erhitzen auf 910° bis zu 476°.

Die Holzkohle wird durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß dargestellt. Es geschieht dies entweder im Walde selbst in Meilern oder in geschlossenen Retorten, besonders wenn man die Destillationsprodukte des Holzes, den Holzessig, gewinnen will. Die Holzkohle behält die Gestalt des Holzes. Die Reinigung, besonders von mineralischen Bestandteilen, erfolgt durch Behandeln mit Säuren und mit Chlor bei hohen Temperaturen. Da die Kohle sehr porös ist und viel Gasräume enthält, macht sie den Eindruck einer sehr leichten Substanz; sie schwimmt auf Wasser. Die Dichte ist je nach der Herkunft und der Temperatur bei der Bildung 1,45—2,0. Die Holzkohle ist die reaktionsfähigste Form der Kohle, besonders Gasen gegenüber. Es hat dies seinen Grund in dem starken Adsorptionsvermögen für Gase, welche sich auf der Oberfläche verdichten und so unter viel größerem Druck in Reaktion treten, als bei den anderen Kohlearten. So findet die Reaktion mit Fluor schon bei Zimmertemperatur statt, aber erst nach einiger Zeit, nachdem sich eine genügende Menge des Gases in der Kohle kondensiert hat. Die Entzündung findet bei einigen Sorten schon bei 300° statt, Kohlendioxyd entwickelt sich jedoch schon bei bedeutend tieferen Temperaturen. So konnte Moissan[84]) nachweisen, daß Luft, welche 264 Stunden mit Holzkohle bei 104° in Berührung war, 4,4 Proz. CO_2 enthielt.

Koks. Bei der Destillation der Steinkohle unter Luftabschluß entstehen Gase, Teer und wäßrige Produkte, welche sich verflüchtigen, während in den Retorten ein kohlenstoffreiches Produkt, der Koks, zurückbleibt. Die Verkokung der Kohlen geschieht im großen in besonderen Öfen, da der Koks besonders für metallurgische Zwecke fast ausschließlich anstatt der Steinkohlen benutzt wird. Hierzu eignen sich besonders trockne und fette Kohlen. Bei diesem Vorgang findet eine Anreicherung der Kohlen an Kohlenstoff statt. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung einer Kohle und des daraus entstandenen Kokses angegeben:

	C	H	O	N	S	Asche	Wasser
Vor der Verkokung:	58,44	3,75	5,99	1,08	1,92	10,05	18,77
Nach der Verkokung:	75,1	0,49	2,39	0,58	2,63	19,77	—

Sehr wertvoll ist der Petroleumkoks, der sich durch großen Heizwert und geringen Aschegehalt auszeichnet[84a].

Retortenkohle. Neben dem Koks scheidet sich in den Retorten bei der Leuchtgasfabrikation an den Wänden Kohlenstoff in Form fester und dichter Massen ab, der den Namen Retorten- oder Gaskohle erhalten hat. Diese Modifikation entsteht durch Zersetzung der in der Hitze gasförmigen Destillationsprodukte an den sehr heißen Retortenwänden. Sie ist ziemlich rein, enthält nur ca. 3 Proz. Asche und unterscheidet sich dadurch von den anderen Formen, der amorphen Kohle, daß sie sehr hart, daher schwer zu bearbeiten ist, und die Elektrizität sehr gut leitet. Die Dichte ist ungefähr 2, und in ihren ganzen Eigenschaften: Langsamkeit der chemischen Reaktionen usw. nähert sie sich am meisten dem Graphit. Es stimmt dies mit ihrer hohen Entstehungstemperatur überein.

Der Vollständigkeit wegen sei noch die Blut-, Tier- und Knochenkohle erwähnt, welche durch Verkohlung entsprechender animalischer Produkte entsteht.

Physikalische und chemische Eigenschaften der amorphen Kohle. Es wurde schon öfters darauf hingewiesen, daß die Eigenschaften der amorphen Kohlearten ziemlich große Differenzen aufweisen können und eng mit der Art ihrer Entstehung und besonders mit der Temperatur, der sie dabei ausgesetzt waren, verknüpft sind. Es soll hier zunächst nur über die Substanzen gesprochen werden, die als reiner Kohlenstoff anzusehen sind. In der folgenden Tabelle sind die Dichten und die Entzündungstemperaturen einiger Kohlesorten zusammengestellt. Man sieht, daß dieselben symbat verlaufen. Wahrscheinlich wird mit zunehmender Hitze, welcher die Kohle ausgesetzt war, neben der Dichte auch der Zustand der Oberfläche verändert, welche bei der Einwirkung des Sauerstoffs bei der Verbrennung der Kohle von besonderem Einfluß ist.

	Dichte	Entzündungstemperatur
Holzkohle	1,45—1,7	300⁰ (bei 110⁰ beginn. CO_2-Entw.)
Lampenruß	1,78	371⁰ 440⁰ (5′ auf 910⁰ erhitzt)
	1,87	476⁰ (3^h auf 910⁰ erhitzt)
Zuckerkohle	1,8	ca. 450⁰
Retortenkohle	1,9—2,0	hoch

Für die spezifische Wärme der verschiedenen Modifikationen der amorphen Kohle liegen von neueren Beobachtungen nur die Versuche von Weber[41]), Dewar[68]) und Kunz[42]) vor. Für Gaskohle fand Dewar für die mittlere spezifische Wärme von 20—1040⁰ den Wert 0,3145, für Holzkohle Kunz: 0,36. Die dichtere Modifikation hat also, wie zu erwarten, die kleinere spezifische Wärme. Kunz stellte sehr genaue Messungen an Holzkohle an und fand für die mittlere spezifische Wärme derselben zwischen 0⁰ und

	435⁰	561⁰	728⁰	925⁰	1059⁰	1197⁰	1297⁰
s =	0,243	0,290	0,328	0,358	0,362	0,378	0,381.

Der Verlauf läßt sich durch eine Formel von der Gestalt:

$$s = 0{,}2143 + 0{,}1436 \cdot 10^{-3}\, t - 0{,}1975 \cdot 10^{-8}\, t^2$$

darstellen. Aus dieser Formel, welche für die Werte zwischen 400 und 1300⁰ abgeleitet ist, erhält man für die spezifische Wärme der Holzkohle bei 0⁰

den Wert 0,2143. Die Werte für die amorphe Kohle bei gewöhnlicher Temperatur scheinen weniger exakt gemessen zu sein, wie diejenigen für hohe Temperatur von Kunz. Die einzelnen Daten seien hier zusammengestellt.

Kohlenart	Temperatur	Spez. Wärme	Beobachter
Holzkohle	100—15°	0,2415	Regnault (1841)
„	24—0°	0,1653	
„	99—0°	0,1935	Weber (1875)
„	224—0°	0,2385	
Lampenruß . . .	99—19°	0,2608	Regnault (1841)
Retortenkohle . . .	68—24°	0,2040	Bettendorff und Wüllner (1868)

Wigand[85]) konnte mit Sicherheit bei neun verschiedenen Elementen, welche in verschiedenen Modifikationen vorkommen, nachweisen, daß die dichtere Form stets die kleinere spezifische Wärme hat. Er fand dies auch für den Kohlenstoff vollkommen bestätigt, indem er die Zahlen von Weber für Diamant, Graphit und Gaskohle benutzte (conf. S. 51, 54, 62). Nach den Zahlen der letzten Tabelle scheint diese Regel aber nicht für die verschiedenen Formen der amorphen Kohle zuzutreffen. Speziell die Holzkohle fällt aus der Reihe heraus, so daß vielleicht diese älteren Angaben bei dem wahrscheinlich nicht sehr reinen Material wenig Zutrauen verdienen. Für sehr hohe Temperaturen liegt noch eine Messung von Dewar vor, der für die mittlere spezifische Wärme der Gaskohle zwischen ca. 2100° und Zimmertemperatur den Wert 0,42 fand, woraus sich die wahre spez. Wärme zu ungefähr 0,5 berechnet. Bei dieser Temperatur ergibt sich also im Anschluß an das Dulong-Petitsche Gesetz für die Atomwärme der normale Wert 6. Es ist dies der höchste für den Kohlenstoff gemessene Wert. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß von Einstein[86]) im Anschluß an die Plancksche Strahlungstheorie für die Abhängigkeit der Atomwärme von der Temperatur eine Theorie aufgestellt wurde, der sich das Verhalten der Kohle, speziell des Diamanten, gut anschließt.

Die Wärmeleitfähigkeit ist für Steinkohle sehr gering: im absoluten Maß = 0,00063, d. h. bei 1° Temperaturdifferenz geht durch eine Platte von 1 cm Dicke in einer Sekunde eine Wärmemenge, die 0,00063 g Wasser von 0 auf 1° erwärmt. Retortenkohle leitet ungefähr 15 mal besser. K = 0,0103 (Landolt und Börnstein). Die Leitfähigkeit für Elektrizität ist für Retortenkohle fast so gut wie für Graphit. Nach Siemens[87]) ist sie bei 0° = $0{,}0145 \cdot 10^4$. Von Streintz[88]) wurde die Leitfähigkeit des Lampenrußes in gepreßter Form untersucht. Kleine, in einer Presse unter starkem Druck gepreßte Kohlestäbe zeigten bei 12° eine Leitfähigkeit von 0,25. Dieser Wert ist ein Endwert, der so erhalten wurde, daß der Kohlenstab abwechselnd bei Temperaturen von —77° und von 12° gehalten wurde. Es zeigte sich hierbei die für die Kohle charakteristische Eigenschaft des negativen Temperaturkoeffizienten in sehr ausgeprägter Weise. Es war stets beim Übergang auf höhere Temperaturen eine starke Nachwirkung zu bemerken:

Temperatur:	12°	—77°	12°	—77°	12°
Widerstand:	198	343	235	462	271 Ohm.

Die schon mehrfach erwähnten Änderungen der Eigenschaften der Kohle mit der Temperatur, der sie ausgesetzt war, scheinen sich hier in gewisser Weise als ein umkehrbarer Prozeß zu erweisen. Zu diesen Veränderungen gehört es, daß eine Kohle um so besser leitet, je länger sie einer hohen

Temperatur ausgesetzt war. Die verminderte Leitfähigkeit nach der Abkühlung spricht dafür, daß die Kohle bei den tiefen Temperaturen sich in die schlechter leitende Form zurückverwandelt hat. Von Streintz wurden mit Rücksicht auf die interessante Frage, ob die Leitfähigkeit der Kohle eine metallische oder eine elektrolytische ist, analoge Versuche an gepreßtem Graphitpulver angestellt. Die Resultate, die mit anderen Beobachtungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, lassen erkennen, daß mit zunehmender graphitischer Modifikation der Kohle der negative Temperaturkoeffizient immer kleiner wird. Die charakteristische Eigenschaft der elektrolytischen Leiter verschwindet immer mehr, d. h. die Leitung wird immer mehr eine metallische. α bedeutet den Temperaturkoeffizienten in der linearen Formel $w = w_0 (1 + \alpha t)$.

Substanz	$\alpha \cdot 10^4$	Beobachter
Gepreßter Ruß	ca. —60	nach Streintz berechnet
Fichtenholzkohle . . .	—54,8	Borgmann[89])
Anthrazit	—39	"
Gepreßter Graphit . . .	—12	Streintz
Graphit	—5,61 bis —8,8	Muraoka[70]), Piesch[72])
Gaskohle	—3,45	Siemens
Koks zu elektr. Licht . .	—2,4 bis —3,3	Borgmann

Auf dieser Erscheinung beruht die Möglichkeit Glühlampenfäden zu „metallisieren", d. h. sie durch sehr starkes Erhitzen in einen graphitischen Zustand überzuführen. Ihre Resistenz gegen hohe Temperatur wird dadurch gesteigert und die Lampen nähern sich in ihren Eigenschaften den Metallfadenlampen.

Die Leitfähigkeit der gewöhnlichen Glühlampenfäden wurde von Dewar und Fleming[90]) untersucht:

$$\text{bei } t = -182^0 \quad \lambda = 0{,}0235 \cdot 10^4,$$
$$t = -100^0 \quad \lambda = 0{,}0241 \cdot 10^4,$$
$$t = 18{,}9^0 \quad \lambda = 0{,}0252 \cdot 10^4.$$

Kohlenelektroden. Wie schon erwähnt, bringen ihre günstigen elektrischen Eigenschaften, verbunden mit ihrer relativ geringen chemischen Angreifbarkeit, es mit sich, daß Kohle sehr gern zu Elektroden verwendet wird. Als Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Elektrodenkohlen dient die Retortenkohle, welche sich an den Gasretortenwänden in Form einer dichten harten Schicht niederschlägt. Da diese ihrer Entstehung gemäß die Gestalt der Wände besitzt, und da sie wegen ihrer Härte sehr schwer zu bearbeiten ist, war es nötig, ein besonderes Verfahren zur Herstellung der gut leitenden Kohlen in den von der Technik benötigten Formen auszuarbeiten. Das Prinzip war schon im wesentlichen von Bunsen[91]) angegeben worden. Als Ausgangsmaterialien dienen gemahlene Retortenkohle, Anthrazit, Petroleumkoks und Ruß. Je nach der Beschaffenheit, welche die künstliche Kohle aufweisen soll, werden sehr verschiedene Gemenge der verschiedenen Kohlearten mit Steinkohlenteer zu einem steifen Teige in Mischmaschinen angerührt. Aus diesem werden dann mittels hydraulischer Pressen unter Drucken bis zu 500 Atmosphären die Kohlenkörper in der Form, welche die Elektroden nach ihrer Fertigstellung haben sollen, hergestellt, als Platten, Prismen und Stäbe. Diese werden dann in Öfen, in Kohlepulver verpackt, 24—48 Stunden lang auf 1200—1400° erhitzt. Dadurch verlieren sie die flüchtigen Bestandteile, vergrößern ihre elektrische Leitfähigkeit und

werden hart und fest. Diese Kunstkohlen haben ihrer Herstellung gemäß stets einen größeren Aschegehalt (1—4 Proz.) als reine Retortenkohle (0,3 bis 3 Proz.). Derselbe ist aus dem Grunde störend, weil die Asche durch ihre Löslichkeit in sauren und alkalischen Flüssigkeiten den Zerfall der Elektroden beschleunigen kann (Foerster[92]). Bei der Elektrolyse sind die Kohlenelektroden nicht völlig unzerstörbar. Die Auflösung der Kohlen durch Übergang in den Ionenzustand kommt nicht in Betracht; es findet aber ein Zerfall der Kohlenanoden statt, da die Elektroden nur aus zusammengepreßten kleinen Teilchen bestehen. Durch das poröse Gefüge wird es bedingt, daß die Elektrodenvorgänge nicht nur an der äußeren Elektrodenoberfläche, wie bei Metallelektroden, sondern auch im Innern stattfindet. Durch das Herauslösen der Aschenbestandteile und durch Angriff der Elektrodensubstanz selbst, speziell durch den anodisch entwickelten Sauerstoff, wird das Gefüge des Kohlenkörpers gelockert, und es tritt ein rein mechanisches Abbröckeln und Zerfallen ein. Außerdem wird der Kohlenstoff in verschiedene Oxydationsprodukte übergeführt, von denen außer Kohlendioxyd, Oxalsäure, die verschiedenen Benzolcarbonsäuren, Mellithsäure und ihre Derivate und die chemisch noch unaufgeklärten C-, H- und O-haltigen Humussubstanzen zu nennen sind. Bei Gegenwart von NH_4-Ion im Elektrolyten entstehen auch N-haltige organische Substanzen (Bartoli und Papasogli[93]). Der Angriff der Elektroden findet nur an der Anode statt, so daß die Annahme, daß der Druck der entwickelten Gase in der Kohlensubstanz die Zerbröckelung verursacht, nicht richtig ist, da der Wasserstoff ganz unschädlich ist. In alkalischer Lösung ist auch der Zerfall der Anoden ein geringerer als in saurer. Es ist wesentlich, daß die sogenannten unangreifbaren Elektroden, welche zur Untersuchung von Gasketten zu verwenden sind, nicht durch Kohlenelektroden zu ersetzen sind, da eine Auflösung der Gase in der Elektrodensubstanz nicht stattfindet. Die Verwendung der Kohlenelektroden ist wegen ihrer Zerstörbarkeit nicht in jedem Fall angängig. Sie sind speziell bei anodischer Halogenentwicklung brauchbar. Ihr Wert wird aber bedeutend durch eine vollständige oder oberflächliche Graphitierung nach einem der früher angegebenen Verfahren gesteigert. Zum Vergleich wurden von Foerster[94]) verschiedene Elektrolyte mit Elektroden aus Kunstkohle und Achesongraphit elektrolysiert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode wurden von der Stromarbeit verbraucht:	
	bei Graphit	bei amorpher Kohle
2 norm. NaOH (20°)	2 Proz.	50—78 Proz. ausnahmsweise 14 Proz.
20proz. Lösung von NaCl chromathaltig (60°)	7,4 Proz.	12—41 Proz.
20proz. Schwefelsäure (18°) .	94—96 Proz.	85—97 Proz.

Außer bei SO_4''-haltigen Elektrolyten ist also mit einer Graphitelektrode immer eine günstigere Stromausbeute zu erzielen.

In ausgedehntestem Maße werden Kohlenelektroden zur elektrischen Beleuchtung verwendet. Durch geeignete Zusätze kann die Farbe des Bogenlichts geändert werden.

Adsorptionsvermögen der Kohle. Die Eigenschaft der festen Körper, auf ihrer Oberfläche Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten zu kondensieren, welche

allgemein unter dem Namen Adsorptionserscheinungen zusammengefaßt wird, ist bei der Kohle besonders ausgeprägt. Sie soll hier eingehender behandelt werden, weil Kohle bei der überwiegenden Anzahl der Adsorptionsversuche als adsorbierender Stoff verwendet wurde. Besonders die Holzkohle zeigt vermöge ihrer porösen und zelligen Beschaffenheit eine außerordentlich große Oberfläche bei relativ kleiner Masse, so daß, da die Adsorptionsfähigkeit mit der Oberfläche wächst, eine relativ kleine Menge Kohle eine große Menge Gas zu adsorbieren vermag.

Die Erscheinungen der Adsorption wurden von Scheele und Fontana 1777 entdeckt und 1814 von Saussure[95]) in quantitativer Weise beschrieben. Er fand, daß die von einer bestimmten Menge Kohle adsorbierte Menge eines Gases von der Natur desselben und vom Druck abhängt. Jedoch gilt für die Adsorption nicht das Henrysche Gesetz, wie für die Absorption in Flüssigkeiten. Durch die Untersuchungen von Chappuis[96]), Joulin[97]), Kayser[98]) für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen, welche von Ostwald[99]) rechnerisch verwertet wurden, konnte festgestellt werden, daß die Veränderung der Absorption mit dem Druck im allgemeinen einem Gesetz folgt von der Form

$$c = k \cdot a^m,$$

worin c die Konzentration oder den Druck des adsorbierten Stoffes, a die adsorbierte Menge und k und m zwei Konstanten bedeuten, welche von der Natur des adsorbierten Stoffes und von der Temperatur abhängen. Als adsorbierende Substanz wurde bei diesen Versuchen Holzkohle benutzt. Favre[100]) hat die ziemlich bedeutenden Wärmemengen, die bei der Adsorption von Gasen durch Kohle auftraten, gemessen. Bei gewöhnlicher Temperatur betragen die von 1,57 g = 1 ccm Kohle adsorbierten Volumina und die pro 1 g kondensierten Gases entwickelten Wärmemengen:

Adsorbiertes Gas	Adsorbierte Menge	Adsorptionswärme
NH_3	178 ccm	494 cal
HCl	166 „	274 „
HBr	—	191 „
HJ	—	173 „
SO_2	165 „	168 „
N_2O	99 „	169 „
CO_2	97 „	158 „

Die Adsorption nimmt mit sinkender Temperatur stark zu, dies zeigte besonders Dewar[101]) gelegentlich seiner Versuche mit flüssiger Luft. Er konnte nachweisen, daß die Adsorptionsfähigkeit von 1 ccm Kohle für die permanenten Gase durch Temperaturerniedrigung bis auf —185⁰ ganz erheblich gesteigert wird.

Adsorbiertes Gas	Bei 0⁰ in ccm bei 0⁰ und 760 mm	Bei —185⁰ in ccm bei 0⁰ und 760 mm	Bei der Adsorption entwickelte Wärme	Siedep.
H_2	4	35 ccm	9,3 cal	—252,6⁰
N_2	15	155 „	25,5 „	—195,7⁰
O_2	18	230 „	34 „	—182,7⁰
Ar	12	175 „	25 „	—186,1⁰
He	2	15 „	2 „	unter —265⁰
Knallgas	12	150 „	17 „	—
Kohlenoxydknallgas	30	195 „	34,5 „	—
CO	21	190 „	27,5 „	—190,0⁰

Die Adsorption und die Wärmeentwicklung sind bei allen Gasen sehr stark, außer beim Wasserstoff und Helium. Es liegt dies daran, daß die letzteren Gase bei -185^0 noch im nahezu idealen Gaszustand sind, während die ersteren sich schon in der Nähe ihres Siedepunktes, der in der letzten Spalte eingetragen ist, befinden, so daß die Volumenverminderung bei der beginnenden Kondensation und die Kondensationswärme teilweise mit gemessen werden, weil sich die Gase an der adsorbierenden Oberfläche unter höherem Druck befinden. Dewar machte von diesen starken Adsorptionserscheinungen Gebrauch, um in einem evakuierten Gefäß die letzten Spuren Gas durch stark abgekühlte Kohle zu entfernen. Er gründete darauf eine Methode, um durch fraktionierte Adsorption bei tiefen Temperaturen einzelne Gase aus der Luft zu isolieren, und Valentiner und Schmidt[102]) erweiterten dieselbe, um aus unreinem Argon auf sehr einfache Weise die Edelgase Neon, Krypton und Xenon darzustellen. Für rein chemische Zwecke wandten Wohl und Losanitsch[103]) die einfache Dewarsche Erzeugung tiefer Vakua zur Vakuumdestillation an.

Bei der Adsorption von Argon durch Holzkohle wurde die Ramsay-Youngsche Beziehung gut bestätigt gefunden[104]).

Eine ähnliche Erscheinung wie die Adsorption der Gase durch Kohle ist die Benetzung derselben durch Flüssigkeiten. Diese ist stets mit einer Wärmeentwicklung begleitet, die der Messung zugänglich ist. Weber und 30 Jahre später Kunz bestimmten dieselbe bei 0^0 für 1 g Holzkohle und Wasser und fanden in sehr guter Übereinstimmung 4,16 und 4,06 Kalorien. Diese ziemlich bedeutende Wärmetönung ist speziell bei der Ausführung kalorimetrischer Messungen zu berücksichtigen. Die Erscheinung wird von Ostwald[99]) auf die Wirkung der Oberflächenenergie an den drei Grenzschichten fest-flüssig (sf), fest-gasförmig (sg) und flüssig-gasförmig (fg) zurückgeführt. Von den drei Oberflächenspannungen ist nur die letztere quantitativ bekannt, die beiden anderen sind aber sicher positiv. Da nun bei der Benetzung die Berührungsfläche (sg) verschwindet, während die beiden anderen (sf) und (fg) entstehen, muß, da bei dem Vorgang Wärme frei wird, die Ungleichheit bestehen $(sg) > (sf) + (fg)$. Die umgekehrte Beziehung würde einschließen, daß der feste Körper von der Flüssigkeit nicht benetzt wird. Eine andere Erklärung für die Erscheinungen besteht in dem Auftreten großer Drucke, die sich in der adsorbierten Flüssigkeit durch die Wirkung der Adhäsionskräfte ausbilden. Wichtig sind hierfür die Beobachtungen von Lagergren[105]), welcher unter Berücksichtigung der Wärmetönung als Kompressionswärme berechnete, daß bei diesen Erscheinungen Drucke bis zu 6000 Atmosphären auftreten können.

Diese Erklärungsweise genügte auch, um die von Lagergren beobachteten Erscheinungen bei der Absorption von gelösten Stoffen aus Lösungen zu deuten. Es wurden von ihm nicht nur positive Adsorptionen erhalten, d. h. eine Konzentrationsverminderung nach Zufügung von Kohle zu einer Lösung, sondern auch negative, welche sich in einer Konzentrationsvermehrung andeutete. Lagergren nimmt nun an, daß die Flüssigkeitsschicht in der Nähe der Kohlenoberfläche unter einem außerordentlich hohem Druck steht, und daß es nur davon abhängt, ob die Löslichkeitsveränderung bei Druckzunahme eine positive oder negative ist, ob man eine positive oder eine negative Adsorption beobachtet. Es gilt wahrscheinlich zwischen der Lösung unter den gewöhnlichen Bedingungen und der unter starkem Druck stehenden ad-

sorbierten Schicht eine dem Henryschen Gesetz ähnliche Beziehung, welche verlangt, daß der Verteilungskoeffizient konstant ist. Daher ist das für gesättigte Lösungen ermittelte Verhältnis auch für die untersuchten verdünnten Lösungen maßgebend. Es ergibt sich auch aus diesen Überlegungen, daß die negative Adsorption stets nur sehr gering sein kann, wie dies von Lagergren und auch von Freundlich[106]) beobachtet wurde, denn die adsorbierte Schicht beträgt immer nur einen kleinen Teil dv des Gesamtvolumens. Wenn wir nun die Löslichkeitsverminderung durch Druck außerordentlich groß annehmen, so kann im Grenzfall die adsorbierte Schicht reines Lösungsmittel enthalten. Die Konzentrationsvermehrung ist dann $= v/(v-dv)$. Im anderen Fall, wenn die Adsorption positiv ist, kann sie bewirken, daß ein sehr großer Teil der gelösten Substanz in der adsorbierten Schicht verbleibt. Sowohl für adsorbierte Gase, als auch für Adsorptionen gelöster Stoffe konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei diesen Erscheinungen um wahre Gleichgewichtszustände handelt, die sich besonders im letzteren Fall außerordentlich rasch einstellen. Im allgemeinen scheint jedoch ein Exponentialgesetz die Beziehungen zwischen Konzentration und adsorbierter Menge zu beherrschen, wie dies u. a. von Schmidt[107]) bei der Adsorption von Jod durch Kohle aus einer alkoholischen Lösung und von Freundlich von einer Reihe speziell organischer Substanzen aus wäßrigen Lösungen nachgewiesen wurde. Energetisch sieht letzterer die Ursachen für die Adsorption in der Verminderung der Oberflächenspannung (sf) durch die gelöste Substanz.

Eine Anwendung wird von den starken adsorbierenden Eigenschaften der Kohle zur Reinigung gefärbter wäßriger Lösungen gemacht. Da von den organischen Substanzen hochmolekulare von verwickelter Zusammensetzung besonders stark adsorbiert werden, und da die Farbstoffe und gefärbten Verunreinigungen solche Körper darstellen, so kann man durch Schütteln einer unreinen Lösung mit Kohle eine Klärung und Entfärbung bewirken. Man benutzt diese Methode zur Entfärbung braun gefärbter Zuckerlösungen und zur Reinigung natürlicher Wässer. Es kann hierzu Kohle verschiedener Herkunft verwendet werden, Holzkohle, Blut- und Knochenkohle, falls sie nur eine durch starke Porosität bedingte möglichst große Oberfläche besitzt.

Katalytische Wirkungen. Es ist eine lange bekannte Tatsache, daß bei Gegenwart von Kohle chemische Reaktionen, speziell Gasreaktionen, sehr stark beschleunigt werden. Es ist dies in überwiegendem Maße eine Folge der beschriebenen Druckvergrößerung der Gase an der Kohlenoberfläche, welche nach dem Massenwirkungsgesetz eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Wirkung kann aber auch darin bestehen, daß die Reaktion an der Grenzschicht Kohle-Reaktionsgemisch katalytisch beschleunigt wird. Es treten dann Erscheinungen auf, wie sie von Bredig und Senter an anorganischen und organischen Fermenten und u. a. von Bodenstein bei heterogenen Gasreaktionen beobachtet worden sind. In diesen Fällen wird der beobachtete Verlauf der Reaktion durch eine Konkurrenz von Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten bedingt. Von Farup[108]) werden Gründe angeführt dafür, daß diese Reaktionen in der Kohlenphase selbst vor sich gehen.

Suspendierte Kohle. Es gibt keine eigentlich kolloidale Modifikation der Kohle. Die dunkel gefärbten Lösungen, welche sich bei der Elektrolyse mit Kohlenelektroden bilden, die braunen Gewässer, welche sich bei Torf- und Moorlagern finden, verdanken ihre Färbung hochmolekularen Humus-

substanzen. Von Freundlich wurde aber beobachtet, daß Kohle bei Gegenwart von Hydroxylionen und von Pikrinsäure lange Zeit suspendiert gehalten werden kann. Diese Kohlesuspensionen verhalten sich sehr ähnlich wie die kolloidalen Lösungen. Die primäre Ursache des Suspendiertbleibens scheint eine elektrische zu sein, denn die Fällung, welche bei Zufügung von Elektrolyten eintritt, wird von der Wertigkeit der Ionen beeinflußt. Da Elektrolyte die Ausfällung beschleunigen, muß der suspendierend wirkende Einfluß der OH'-Ionen und der Pikrinsäure bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum aufweisen, welches auch aufgefunden wurde.

Chemische Eigenschaften. Die chemischen Eigenschaften der amorphen Kohle sind im wesentlichen schon in der allgemeinen Besprechung wiedergegeben. Sie unterscheiden sich nur quantitativ von denjenigen des Graphits in dem Sinne, daß die amorphe Kohle stets mit größerer Geschwindigkeit reagiert, und ihr Eintritt in chemische Reaktionen bei weitem energischer ist. Ein charakteristischer Unterschied besteht in dem Verhalten gegen Chlorsäure. Während der Graphit dabei in die unlösliche Graphitsäure übergeht, wird die amorphe Kohle je nach der Form mehr oder weniger schnell vollständig gelöst, unter Übergang in Kohlendioxyd und lösliche organische Säuren.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Kohlen ist die Bestimmung ihres Heizwertes von besonderem Interesse. Dieselbe geschieht entweder in einem Verbrennungskalorimeter, in dem die Kohle bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen verbrannt wird, oder durch Berechnung aus dem analytisch bestimmten Kohlenstoffgehalt der untersuchten Proben (vgl. S. 59). Zur Feststellung, welche Form der amorphen Kohle vorliegt, dient ihr verschiedenes Verhalten einigen Oxydationsmitteln gegenüber.

Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, Ruß und Zuckerkohle werden von konz. Salpetersäure unter Bildung einer intensiv braunroten Lösung mehr oder weniger leicht zersetzt. Koks und Retortenkohle geben keine gefärbten Lösungen. In einem Gemisch von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure lösen sich alle Kohlen, die Kokse am langsamsten.

Braunkohle und Steinkohle, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt, gehen teilweise in Oxalsäure über, die durch das Calciumsalz nachgewiesen wird. Holzkohle und Anthrazit zeigen die Reaktion nur in geringem Maße.

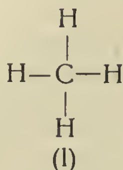
Durch alkalische Bromlösung wird Braunkohle im Gegensatz zu Steinkohle und Holzkohle rasch gelöst.

Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff.

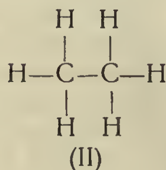
In den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff zeigt sich am deutlichsten das schon bei der allgemeinen Charakterisierung der Kohlenstoffverbindungen besprochene Verhalten dieses Elements, sich mit gleichartigen Atomen zu langen Ketten zu verbinden. Es sollen hier nur ganz kurz einige allgemeine physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen besprochen werden, bevor zu der spezielleren Charakterisierung einiger einfacher Verbindungen übergegangen wird, deren höhere Homologe zur organischen Chemie gehören. Es sind dies die Kohlenwasserstoffe Methan, Äthylen und Acetylen.

Das Methan ist der einfachste Kohlenwasserstoff. Vier Wasserstoffatome sind in völlig gleichwertiger Weise mit einem Kohlenstoffatom verbunden (I).

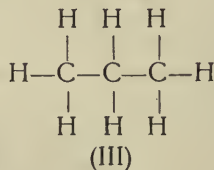
Wenn ein Wasserstoffatom durch ein zweites C-Atom substituiert ist, dessen drei freie Valenzen durch H-Atome ersetzt sind, so entsteht der nächst höhere homologe Kohlenwasserstoff, das Äthan, C_2H_6 (II). Eine weitere Vergrößerung des Moleküls um die Gruppe CH_2, wobei das Propan C_3H_8 entsteht, ist nur auf eine Weise möglich (III). Bei der Entstehung noch kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe können verschiedene Isomere auftreten. Beispiele dafür sind das Butan, C_4H_{10} (IV), und das Isobutan (IVa).



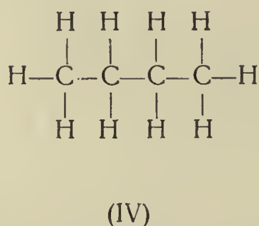
(I)



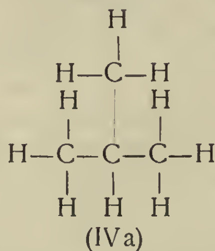
(II)



(III)



(IV)



(IVa)

Falls die Kette der Kohlenstoffatome in einem Kohlenwasserstoff keine Verzweigung enthält, spricht man von normalen Kohlenwasserstoffen. Die Zahl der möglichen Isomeren vergrößert sich mit wachsender Anzahl der C-Atome im Molekül sehr stark. Die Erkenntnis der Art der Verkettung in einem organischen Molekül ist eine Hauptaufgabe der organischen Chemie.

Gruppenregelmäßigkeiten der organischen Substanzen. Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der organischen Substanzen zeigt in den einzelnen zusammengehörenden Gruppen große Regelmäßigkeiten. Die Siedepunkte der Glieder einer homologen Reihe steigen im allgemeinen mit wachsender Kohlenstoffzahl. Bei isomeren Körpern sieden diejenigen mit normaler Konstitution stets am höchsten, der Siedepunkt fällt mit der Anhäufung von Methylgruppen. Ungesättigte Verbindungen sieden etwas höher als die entsprechenden Glieder der Grenzreihe. Schmelzpunktsregelmäßigkeiten allgemeinerer Natur bestehen nicht. Für die Löslichkeit in Wasser kann für die homologen Reihen der aliphatischen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren die Regel gelten, daß die ersten Glieder im allgemeinen in Wasser löslich sind. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt tritt der Kohlenwasserstoffcharakter mehr in den Vordergrund, und die Löslichkeit nimmt mehr und mehr ab.

Von besonderem Interesse sind die Eigenschaften, welche von einer deutlich additiven Art sind. Am meisten sind von diesem Gesichtspunkt aus die Molekularrefraktion und das Molekularvolum untersucht. Es sind dies natürlich keine Regelmäßigkeiten, welche den organischen Verbindungen eigentümlich sind, es bringt vielmehr die große Mannigfaltigkeit gut bekannter Verbindungen mit sich, daß gerade bei den organischen Körpern solche Gesetzmäßigkeiten am eingehendsten geprüft werden konnten.

Es ergibt sich so z. B. das Molekularvolum des Acetons C_3H_6O

$$3 \times 11 + 6 \times 5,5 + 12,2 = 78,2,$$

während die Messung 77,5 ergab. Die Additivität der Molekularvolumina gilt nicht streng und es haben sich eine Anzahl Abweichungen ergeben, welche wesentlich durch die Konstitution bedingt sind. Zu letzteren gehört z. B. die Vergrößerung des Molekularvolumens durch die Anwesenheit mehrfacher Kohlenstoffbindungen.

Nach Nernst[109]) läßt sich theoretisch begründen, daß die Molekularrefraktion einer Substanz sich ebenfalls additiv aus den Atomrefraktionen zusammensetzt.

Der Ausdruck

$$MR = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ist eine für jede Substanz charakteristische Größe und in weiten Grenzen unabhängig von der Temperatur und dem Aggregatzustand. Die hauptsächlichsten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden von Brühl[110]) ausgeführt, welcher aus einer Anzahl einfach zusammengesetzter Körper die Atomrefraktionen für einige Elemente berechnete. Es ergab sich dabei, daß diese Größe nur für die einwertigen Elemente konstant ist, und daß sich bei verschiedenartiger Bindung mehrwertiger Elemente, z. B. Kohlenstoff und Sauerstoff, verschiedene Zahlenwerte für die Atomrefraktion berechneten. Da diese konstant wiederkehren, so erlaubt die Betrachtung der Molekularrefraktion organischer Körper einen Einblick in ihre Konstitution. Die Messungen werden meistens für die Natriumlinie und für die rote und blaue Wasserstofflinie ausgeführt, doch hat Brühl nachgewiesen, daß auch die Differenz zwischen der roten (α) und blauen (γ) H-Linie, die Atomdispersion, welche durch den Ausdruck

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{M}{d}$$

wiedergegeben wird, denselben additiven Charakter hat, wie die Atomrefraktion. In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerte der Atomrefraktionen und -dispersionen für eine Anzahl Elemente, die besonders beim Aufbau der organischen Substanzen in Betracht kommen, unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse zusammengestellt.

	Rote H-Linie	Na-Linie	Blaue H-Linie	Atom-dispersion
Einfach gebundener Kohlenstoff	2,365	2,501	2,404	0,039
Wasserstoff	1,103	1,051	1,139	0,036
Hydroxylsauerstoff	1,506	1,521	1,525	0,019
Äthersauerstoff	1,655	1,683	1,667	0,012
Carbonylsauerstoff	2,328	2,287	2,414	0,086
Chlor	6,014	5,998	6,190	0,176
Brom	8,863	8,927	9,211	0,348
Jod	13,808	14,12	14,582	0,774
Äthylenbindung	1,836	1,707	1,859	0,023
Acetylenbindung	2,22	—	2,41	0,19

Ähnlich additiven Charakter zeigen die magnetischen Eigenschaften organischer Substanzen. Sie sind alle diamagnetisch und ihr Molekular-

magnetismus setzt sich ausgesprochen additiv aus den Atommagnetismen zusammen. Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden hauptsächlich von Henrichsen[111]) angestellt.

Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem magnetischen Felde zeigt bei organischen Verbindungen Werte, die additiven und konstitutiven Charakter haben. Die wichtigsten Messungen wurden von Perkin[112]) angestellt.

Die Dielektrizitätskonstante organischer Körper zeigt nicht die durch den Zusammenhang mit dem Brechungsexponenten erwarteten einfachen Gesetzmäßigkeiten, es ist jedoch ein deutlicher Einfluß bestimmter Gruppen im organischen Molekül zu beobachten.

Bezüglich weiterer allgemeiner Eigenschaften organischer Körper muß auf die Lehrbücher der organischen Chemie verwiesen werden.

Methan, CH_4. Das Methan ist der einfachste Kohlenwasserstoff. Die Formel ist CH_4 und die vier Wasserstoffatome im Molekül sind völlig gleichwertig. Ein Kohlenwasserstoff, der sich vom zweiwertigen Kohlenstoffatom analog dem Kohlenoxyd ableitet, konnte trotz vielfacher Versuche noch nicht erhalten werden. Der Grund liegt in der schon bei der Besprechung der Kohlenstoffvalenzen charakterisierten Unbeständigkeit freier Valenzen. Das Methan bildet das Anfangsglied der homologen Reihe der gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffe, welche wegen ihrer Reaktionsträgheit besonders in den höheren Gliedern Paraffine genannt werden. Wenn n die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül bezeichnet, so läßt sich ihre Zusammensetzung allgemein nach der Formel C_nH_{2n+2} berechnen.

Methan kommt in der Natur in freiem Zustand vor. An mehreren Orten, z. B. Nordamerika und Italien, strömt es aus Erdspalten, besonders in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku. Die Ursache des natürlichen Vorkommens ist vor allen Dingen der Fäulnisprozeß organischer Stoffe, welcher in hervorragendem Maße durch die Schlammfermente ausgelöst wird. Nach seinem Vorkommen in dem Schlamm der Teiche und Sümpfe nennt man es Sumpfgas. Die Analysen von Sumpfgas ergaben meist mehr als 80 Proz. Methan. So fand Schloesing[113]) in neueren Analysen verschiedener Proben einen Gehalt von 55,6—96,9 Proz. CH_4, 2,2—39,8 Proz. N, 0—0,8 Proz. O und 0—4,1 Proz. CO_2. Der Stickstoff enthält dieselbe Argonmenge, wie der Luftstickstoff, entstammt also der Luft. Der Luftsauerstoff wurde während des Fäulnisvorgangs zu Verbrennungen verbraucht. In einigen Brunnengasen fand Lorié[114]) außerdem noch geringe Mengen Kohlenoxyd. Größere Ansammlungen des Gases können die Entstehung von Schlammvulkanen hervorrufen (Modena, Parma, Sizilien). Der chemische Vorgang besteht meistens in der Fäulnis von Zellulose, $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$. Auch andere Kohlehydrate, z. B. Laktose, sind zu einer ähnlichen Gärung befähigt (Baginsky[115])). In reichem Maße kommt das Methan in den Grubengasen der Steinkohlenlager vor. Die Entstehungsweise ist wohl eine ähnliche wie die des Sumpfgases (s. S. 97). Das Vorhandensein brennbaren Methans in der Luft der Kohlenbergwerke, schlagende Wetter genannt, bildet eine stete Gefahr des Betriebes. Nach Kurnakow[116]) enthielt ein Grubengas 95,48 Proz. CH_4. Das aus den Spalten ausströmende Gas mischt sich mit der Luft und kann je nach dem Verhältnis der brennbaren Gase und des Sauerstoffs explosive oder nichtexplosive Gasgemische ergeben. In einer Grubenluft, welche weniger als 6 Proz. Methan enthält, kann in aufsteigenden Gängen ohne

Gefahr gearbeitet werden, bei CH_4-reicheren Gemischen nur unter Anwendung sehr guter Sicherheitslampen (Franke[117])). Interessant ist das Vorkommen des Methans in Steinsalzlagern. Wenn man das Knistersalz von Wieliczka in Wasser löst, so entwickelt sich nach Bunsen fast reines Methan. Nach Pebal[118]) enthielt das einer Spalte im Steinsalz entströmende Gas 55 Proz. CH_4, 44 Proz. N_2 und 3 Proz. CO_2.

Die Synthese des Methans kann auf verschiedene Weise geschehen. Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Methan findet nach Bone und Jerdan[119]) im elektrischen Lichtbogen neben der Acetylenbildung statt. Auch schon bei 1200° soll sich aus den Elementen ca. 1 Proz. Methan bilden. Dieses Resultat wurde später von Bone und Coward[119a]) bei 1100° bestätigt. Es gelang ihnen, reine Kohle durch Überleiten von Wasserstoff bis zu ca. 75 % in Methan überzuführen. Aus quantitativen Versuchen von Mayer[119b]) mit Altmayer[120]), sowie von Berthelot[121]) geht jedoch hervor, daß bei dieser Temperatur der Kohlenwasserstoff nicht mehr in solchen Konzentrationen beständig ist, so daß jener Wert wahrscheinlich einer tieferen Temperatur entspricht. Mayer und Altmayer legten ihren Berechnungen und Versuchen in bekannter Weise die Prinzipien der Thermodynamik zugrunde und benutzten zur numerischen Auswertung der allgemeinen Formel die folgenden Zahlenwerte. Die Bildungs- und Zerfallwärme des Methans ergibt sich durch Kombination der entsprechenden kalorischen Daten für die Verbrennungswärmen des Methans, des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zu $\pm$ 20500 cal bei 18°. Um die Veränderung dieses Wertes mit der Temperatur kennen zu lernen, werden für die spez. Wärme des Kohlenstoffs die Bestimmungen von Kunz:

$$c_{(C)} = 2{,}0994 + 0{,}001736\ T,$$

für Wasserstoff die Zahlen von Le Chatelier:

$$c_{(H_2)} = 6{,}5 + 0{,}0006\ T,$$

für Methan der Wüllnersche Wert herangezogen:

$$c_{(CH_4)} = 9{,}106.$$

Die Veränderung der Bildungswärme mit der Temperatur läßt sich danach durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$Q = 18505 + 5{,}9934\ T + 0{,}002936\ T^2$$

und für die Beziehung der Gleichgewichtskonstante $K = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}{}^2}$ zur Temperatur ergibt sich die Formel:

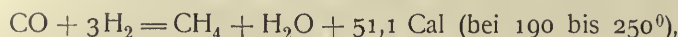
$$\log K = \frac{4050}{T} - 3{,}027 \log T - 0{,}0006424\ T + 4{,}617.$$

Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgasgemisches bei einigen Temperaturen ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

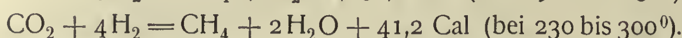
t° C:	300°	400°	500°	600°	700°	800°
Proz. CH_4:	96,90	86,16	62,53	31,68	11,07	4,41
Proz. H_2:	3,10	13,84	37,47	68,32	88,93	95,59

Die hier besprochene Synthese verläuft ohne Anwendung eines Katalysators äußerst langsam. Das Gleichgewicht konnte nur bei Gegenwart von metallischem Nickel oder Cobalt erreicht werden. Über die Rolle der Metalle und deren Wasserstoffverbindungen als Wasserstoffüberträger stellten Mayer und Altmayer[121a]) Versuche an. Über die Berechnung des Methangleich-

gewichts auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems vergl. v. Wartenberg[295]). Derselben Katalysatoren bedienten sich Sabatier und Senderens[122]) (besonders fein verteiltes Nickel) bei der Reduktion des Kohlenoxyds und der Kohlensäure zu Methan. Die Reaktionen fanden schon bei ziemlich niederer Temperatur schnell unter Wärmeentwicklung statt.



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 51{,}1 \text{ Cal (bei 190 bis } 250^0\text{)},$$



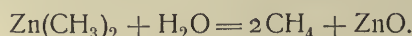
$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 41{,}2 \text{ Cal (bei 230 bis } 300^0\text{)}.$$

Die Methode von Sabatier und Senderens zeigte sich in vieler Hinsicht als sehr fruchtbar bei der pyrogenen Synthese von Kohlenwasserstoffen und bei anderen Reduktionsprozessen[122a]). (Vgl. die Zusammenfassung von Sabatier[200]) und Mecklenburg[123]).)

Durch Reduktion einiger kohlenstoffhaltiger Substanzen mit verschiedenen Reduktionsmitteln bildet sich Methan. So geht Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durch Austauschen des Chlors gegen Wasserstoff in Methan über. Man leitet zu diesem Zweck Chloroform mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rotglühendes Rohr oder man erhitzt die chlorierten Kohlenwasserstoffe mit Kupfer, Jodkali und Wasser im Rohr (Berthelot[124])). Ebenso gehen sie mit Kaliumamalgam in alkoholischer Lösung in Methan über. Schwefelkohlenstoff wird beim Überleiten mit Wasserdampf oder Schwefelwasserstoff über glühendes Eisen[124]) oder beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 120^0 bis 140^0 zu Methan reduziert (Jahn[125])).

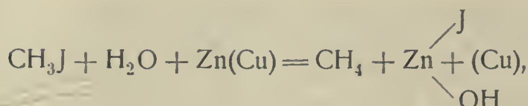
Kohlenoxyd gibt mit Wasserstoff nach Brodie[126]) bei der stillen elektrischen Entladung Methan.

Eine Reihe von Bildungsweisen des Kohlenwasserstoffs beruhen auf einer Reaktion mit Wasser. Zu diesen gehören erstens die schon erwähnten Fäulniserscheinungen, zu welchen neben den Kohlehydraten auch die Acetate befähigt sind. Nach Hoppe-Seyler[127]) wird Calciumacetat nach folgendem Schema hydrolysiert: $(C_2H_3O_2)_2Ca + 2H_2O = (CO_3H)_2Ca + 2CH_4$. Eine Anzahl Metallcarbide werden nach Moissan durch Wasser unter Entwicklung von Methan zersetzt. Die Carbide von Aluminium, Beryllium, Thorium und Uran geben gleichzeitig andere Kohlenwasserstoffe, das Mangancarbid Wasserstoff[128, 129, 130]). Ein sehr reines Gas erhält man beim Zersetzen der Metallalkylverbindungen, zu denen die Zink-, Natrium-, Quecksilberalkyle und die durch die Grignardsche Reaktion so bequem zugänglichen magnesiumorganischen Verbindungen gehören, durch Wasser:

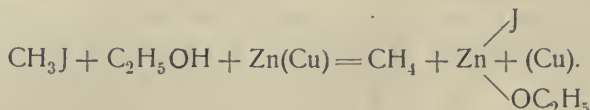


$$Zn(CH_3)_2 + H_2O = 2CH_4 + ZnO.$$

Zu dieser Klasse von Reaktionen gehört auch die häufig angewendete Darstellungsform des Methans nach der Methode von Gladstone und Tribe[131]) mittels des Zink-Kupfer-Paares oder nach Bone und Wheeler[132]) mit einem Aluminium-Quecksilber-Paar. Man versieht einen Kolben mit einem senkrechten Steigrohr, füllt den ganzen Apparat mit frisch angeätztem, fein granuliertem Zink und füllt zweimal mit 2proz. $CuSO_4$-Lösung auf. Man wartet jedesmal, bis die Lösung entfärbt ist. Dann wird das Ganze mehrmals mit Wasser und dreimal mit Alkohol gewaschen und durch das Steigrohr ein Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Methyljodid eingegossen. Die Entwicklung des Methans verläuft langsam, aber stetig und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Der Vorgang ist:



$$CH_3J + H_2O + Zn(Cu) = CH_4 + Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{J}{OH} + (Cu),$$

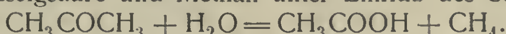


$$CH_3J + C_2H_5OH + Zn(Cu) = CH_4 + Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{J}{OC_2H_5} + (Cu).$$

Eine andere Darstellungsmethode, welche aber nach Ladenburg und Krügel[133]) kein sehr reines Produkt liefert, besteht im Glühen von Acetaten mit Baryt.

Bei der Elektrolyse geschmolzenen Kaliumacetats entsteht, wahrscheinlich in einer sekundären Reaktion, kathodisch Methan[134, 135]).

Interessant ist die von Ciamician und Silber[136]) beobachtete Zersetzung des Acetons in Essigsäure und Methan unter Einfluß des Sonnenlichtes.



$$CH_3COCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_4.$$

Physikalische Eigenschaften. Methan ist ein farbloses und geruchloses, ungiftiges Gas, welches zuerst von Cailletet[137]) verflüssigt wurde. Der Siedepunkt bei verschiedenen Drucken wurde von Wroblewski[13a]) und Olszewski[138]) bestimmt. Letzterer fand:

P	Siedep.	P	Siedep.	P	Siedep.
54,9 Atm.	$-81,8^0$	21,4 Atm.	$-110,6^0$	1,00 Atm.	$-164,0^0$
49,0 „	$-85,4^0$	11,0 „	$-125,8^0$	80 mm Hg	$-185,8^0$
40,0 „	$-93,3^0$	6,2 „	$-138,5^0$	5 „ „	$-201,5^0$
26,3 „	$-105,8^0$	2,24 „	$-153,8^0$		

Der Siedepunkt bei 749 mm ist nach Ladenburg und Krügel[133]) -152.5^0, was mit den Werten der Tabelle schlecht zusammenstimmt.

Unter 80 mm Druck wird das Methan fest und erstarrt bei weiterer Verminderung des Druckes zu einer schneeartigen Masse. Die kritischen Daten sind nach Olszewski und Dewar[139]):

$$t_k = -81,8^0, \qquad p_k = 54,9 \text{ Atm. (O.)},$$
$$t_k = -95,5^0, \qquad p_k = 50.0 \text{ „ (D.)}.$$

Die Zahlenwerte der Konstanten der van der Waalsschen Gleichung ergeben sich danach:

$$a = 0,00376 \text{ (O.)}, 0,00357 \text{ (D.)}; \quad b = 0,001557 \text{ (O.)}, 0,001625 \text{ (D.)}.$$

Die chemische Konstante des Nernstschen Theorems (vergl. S. 96 ff.) ist für Methan 2,5.

Die Dichte des gasförmigen Methans bei 0^0, bezogen auf Luft, ist 0,5576, während aus dem Molekulargewicht 16,03 0,5539 berechnet wird. 1 Liter des Gases wiegt unter Normalbedingungen 0,7160 g. Das flüssige Methan hat bei -164^0 die Dichte 0,415 (Olszewski[140])). Die mittlere spezifische Wärme ist zwischen 18 und 208^0 nach Regnault[141]) 0,5930. Lussana[142]) hat die Veränderung der spez. Wärme mit dem Druck untersucht und fand bei 1 Atm. 0,5930, bei 30 Atm. 0,6919. Das Verhältnis k der spezifischen Wärmen ist nach Capstick[143]) = 1,313. Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist nach Thomsen[144]) = + 211900 cal, woraus sich die Bildungswärme (C: Diamant) = + 21750 cal berechnet. Berthelot und Matignon[145]) geben für dieselben Größen 213500 und + 18900 cal an.

Die Absorption von Methan in Wasser und Alkohol wurde von Bunsen[146]), Henrich[147]), in Wasser von Winkler[148]) und in verschiedenen Flüssigkeiten von Christoff[149]) untersucht. Nach diesen Messungen ist der Absorptionskoeffizient für Wasser:

$$\alpha = 0{,}05473 - 0{,}0012265\ t + 0{,}000011959\ t^2 \text{ (H.)}$$

Winkler berechnet aus einer großen Anzahl Versuche die folgende Tabelle:

t	α	t	α	t	α
0°	0,05563	35°	0,02546	70°	0,01825
5°	0,04805	40°	0,02369	75°	0,01788
10°	0,04177	45°	0,02238	80°	0,01770
15°	0,03690	50°	0,02134	85°	0.01753
20°	0,03308	55°	0,02038	90°	0,01735
25°	0,03006	60°	0,01954	95°	0,01718
30°	0,02762	65°	0,01882	100°	0,01700

Nach Villard[150]) bildet Methan bei —2 bis —3° und 30 Atm. mit Wasser ein Hydrat. Dasselbe hat bei 0° einen Dampfdruck von 27, und bei 19° 200 Atmosphären. Bei 21° zerfällt die Verbindung selbst bei einem Druck von 300 Atm.

Die Absorption in Alkohol läßt sich durch die Interpolationsformel ausdrücken:

$$\alpha = 0{,}522745 - 0{,}00295882\ t + 0{,}0000177\ t^2 \text{ (H.)}.$$

Christoff verglich bei 20° die Löslichkeiten in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren mit deren Oberflächenspannungen und fand ein Minimum der ersteren mit einem Maximum der letzteren zusammenfallend.

Proz. H_2SO_4	Proz. H_2O	α
95,6	4,4	0,03077
61,62	38,38	0,01311
35,82	64,18	0,01691
—	100,00	0,03500

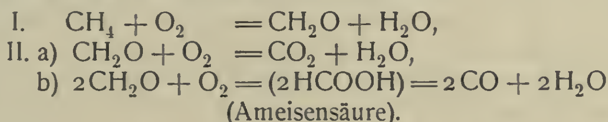
Für Petroleum wurden von Gniewosz und Walfisz[151]) bei 10° $\alpha = 0{,}144$; bei 20° $\alpha = 0{,}131$ bestimmt.

Die Leuchtkraft des brennenden Methans ist ziemlich gering. Nach Wright[152]) beträgt sie in einem Argandbrenner 5,2 Kerzen für einen Verbrauch von 1 Kubikfuß per Stunde.

Chemische Eigenschaften. Das Methan zersetzt sich bei hoher Temperatur in seine Bestandteile. Wie schon bei der Besprechung des Methangleichgewichts erwähnt wurde, findet diese Zersetzung bei mittlerer Temperatur nur bei Gegenwart eines Katalysators mit merkbarer Geschwindigkeit statt. Mit steigender Temperatur nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr stark zu und ist bei 985° ca. 60 mal so groß wie bei 785°. Bei der Zersetzung hochprozentigen Methans soll sich bei diesen Temperaturen nach Bone und Coward[152a]) auch etwas Acetylen bilden. Die dabei entstehende Kohle ist sehr hart. Als Katalysatoren wirken außer fein verteiltem Nickel oder Kobalt nach Lydow und Kusnezow[153]) auch trocknes rotglühendes Magnesium. Durch starke elektrische Erschütterungen wird es gleichfalls zersetzt.

So fanden Buff und Hofmann[154]) die alten Beobachtungen von Dalton und von Davy bestätigt, daß durch elektrische Funken das Volum des Gases unter fast völliger Zersetzung verdoppelt wurde. Nach Berthelot[155]) geht das Gas unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen unter H_2-Verlust in höhermolekulare Kohlenwasserstoffe über.

Methan vereinigt sich mit Sauerstoff unter Bildung von H_2O und CO_2. Die Verbrennung kann entweder langsam oder explosionsartig erfolgen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Vereinigung mit Sauerstoff nur unter Einwirkung der Glimmlichtentladung statt (Mixter[156])). Mit Ozon geht Methan langsam in Formaldehyd und Ameisensäure über (Otto[157])). Bei Gegenwart verschiedener Kontaktsubstanzen findet die Verbrennung von ca. 400° an statt. Am wirksamsten zeigte sich nach Phillips[158]) Palladiumasbest, es folgen dann Palladiumplatin, Platin- und Goldasbest, welcher die Vereinigung erst bei dunkler Rotglut vermittelt. Denham[159]) fand als niedrigste Verbrennungstemperatur 546°. Über den Mechanismus der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen stellten Bone und Wheeler[132]) Untersuchungen an: Beim Überleiten von Methan mit Sauerstoff bei 400—500° über unglasiertes Porzellan bildete sich Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Der Wasserstoff verbindet sich immer zuerst zu Wasser. Wenn man die Verbrennung gegen 400° so leitet, daß das Gasgemisch immer nur kurze Zeit in dem heißen Rohr verbleibt und nach erfolgter Abkühlung wieder durch dasselbe zirkuliert, kann eine beträchtliche Menge Formaldehyd erhalten werden (bis 22 Proz.). Auf Grund dieser beobachteten Aldehydbildung, welche auch bei anderen Kohlenwasserstoffen aufgefunden wurde, wird angenommen, daß der Verbrennungsvorgang in mehreren Stufen erfolgt.



I. $CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$,

II. a) $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$,

b) $2CH_2O + O_2 = (2HCOOH) = 2CO + 2H_2O$
(Ameisensäure).

Die Reaktion IIb wird durch den Nachweis von Spuren von Ameisensäure gestützt. Armstrong[160]) stellt sich den Vorgang nicht so einfach vor, sondern nimmt die Mitwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Verbrennung und eine Reihe vorwiegend hypothetischer Zwischenstufen: CH_4O, CH_4O_2, CH_4O_3 und CH_4O_4 an. Eine Wasserstoffbildung bei der unvollständigen Verbrennung des Methans, wie sie schon von Dalton und später von Kersten und E. v. Meyer angegeben wurde, konnte bei niederen Temperaturen von späteren Beobachtern nicht wieder aufgefunden werden.

Die explosive Vereinigung von Methan mit Luft ist besonders im Hinblick auf die gefährlichen Entzündungen der schlagenden Wetter in Kohlenbergwerken vielfach untersucht worden. Mallard und Le Chatelier[161]) bestimmten die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion in Röhren bei der Verpuffung verschiedener Luft-Methan-Gemische und fanden v in m/sec bei einem Gehalt von a Volumina Methan auf 100 Vol. Luft:

a:	8,2	8,6	9,5	9,9	11,6	13,3	14,2	16,8
v:	0,27	0,29	0,35	0,40	0,58	0,48	0,32	0,0.

Das Maximum lag bei a = 12,2 Proz., während das vollständig verbrennende Gemisch theoretisch 10,4 Vol. CH_4 auf 100 Vol. Luft enthält. Die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion ist ein Maß für die Entzündlichkeit der Gasgemische. Emich[162]) stellte Versuche mit demselben

Ziele an, indem er das Gemisch aufsuchte, das mit dem kleinsten Funken entzündet werden kann. Er fand, daß dasselbe nicht $1\,CH_4 : 2\,O_2$, sondern $1\,CH_4 : 3\,O_2$ entsprach.

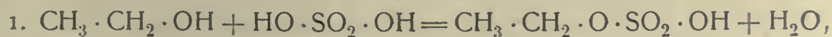
In einer neueren Untersuchung stellte Teclu[163]) die unteren und oberen Explosionsgrenzen explosiver Gasgemische fest und fand für Methan dieselben bei einem Gehalt von 3,2—3,67 und 7,46—7,88 Proz. Die Explosionsgrenzen sind demnach nicht ganz sicher festgelegt, jedenfalls ist eine Grubenluft, welche 2 Proz. Grubengas enthält, schon gefährlich. Zur Sicherung bedienen sich die Bergleute in nicht elektrisch erleuchteten Kohlengruben der Davyschen Sicherheitslampe. Sie besteht aus einer gewöhnlichen Öllampe, welche mit einem feinmaschigen Drahtgeflecht umgeben ist. Bei Gegenwart schlagender Wetter finden innerhalb der Lampe Explosionen statt, dieselben pflanzen sich jedoch nicht durch das Drahtnetz fort (vgl. Flamme S. 104 ff. bes. 111). Von Mallard und Le Chatelier[161]) wurden Versuche über den Explosionsvorgang in einseitig geschlossenen Röhren, als welche die Gänge der Bergwerke zu betrachten sind, angestellt. Danach verläuft die Verbrennung ruhig, wenn die Zündung an dem offenen Ende, dagegen sehr heftig und mit großer Geschwindigkeit, wenn sie an dem geschlossenen Ende geschieht. Es hängt dies mit der Leichtigkeit der Ausbildung der eigentlichen Explosionswelle im letzteren Falle zusammen, die sich mit viel größerer Geschwindigkeit fortpflanzt, als die nur durch Wärmeleitung und allmähliche Zündung sich ausbreitende langsame Verbrennung explosiver Gemenge (vgl. näheres beim Kohlenoxyd S. 184 ff.). Es ergibt sich hieraus die besondere Gefährlichkeit der Öffnung einer Sicherheitslampe am Ende eines mit schlagenden Wettern erfüllten Stollens. Über die Entzündungstemperatur machten V. Meyer und Freyer[164]) Versuche und stellten für Methan-Sauerstoffgemenge fest, daß sie beim freien Strömen bei 650—730^0 liegt, in geschlossenen Gefäßen dagegen schon bei 600—650^0. Nach Mallard und Le Chatelier[165]) ist die Explosion eines solchen Gemisches zwischen 600 und 760^0 stets möglich, eines Methan-Luftgemisches dagegen erst zwischen 730 und 790^0. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich der Kohlenwasserstoff, bevor er sich entzündet, wie schon Davy beobachtete, der ein brennbares Gemisch durch weißglühendes Eisen nicht entzünden konnte.

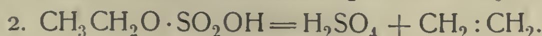
Ebenso wie mit Sauerstoff vermag Methan auch mit Stickoxyd ein explosives Gemenge zu bilden, das durch den elektrischen Funken entzündet wird. Die bei der Explosion frei werdende Wärmemenge ist größer als mit der entsprechenden Menge Sauerstoff, da gleichzeitig die Zerfallswärme des NO frei wird (Cooke[166])). Bei der Explosion von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, mit Chlor und Sauerstoff im Überschuß wird nach Schlegel[167]) der ganze C in CO_2, der Wasserstoff in Salzsäure umgewandelt. Bei mangelndem Chlor bildet sich Wasser, bei mangelndem O_2 Kohlenoxyd oder feste Kohle. Chlor wirkt auf Methan und die anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe substituierend unter Chlorwasserstoffbildung ein. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluß des Lichtes mit merklicher Geschwindigkeit, Sonnenlicht kann sie bis zur Explosion steigern. Die vollkommen trockenen Gase reagieren nicht.

Bestimmung des Methans. Methan gibt keine charakteristischen Reaktionen; sein Nachweis fällt daher mit der gleichzeitigen quantitativen Bestimmung zusammen. Da es kein Absorptionsmittel für den Kohlenwasser-

stoff gibt [rauchende Schwefelsäure führt ihn ganz langsam in eine Sulfonsäure über (Worstall[168])], so muß er gasanalytisch durch Verbrennung bestimmt werden. Die Verbrennung kann entweder durch Explosion mit der genügenden Menge Sauerstoff in einer Explosionspipette oder durch langsame Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure, die in Kalilauge absorbiert wird, geschehen. Man führt die allmähliche Verbrennung entweder nach Winkler[169]) in einer Hempelschen Pipette nach vorheriger Beimengung des Sauerstoffs an einer dünnen elektrisch geheizten Platinspirale aus, an der eine Explosion des Gasgemisches nach dem vorher Gesagten nicht stattfindet, oder man läßt nach Dennis und Hopkins[170]) zu dem sauerstofffreien Gase, in dem eine Platinspirale zum Glühen erhitzt ist, allmählich den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff oder Luft treten und vermeidet so ganz sicher die Explosion. Zwei andere Methoden der gefahrlosen langsamen Verbrennung des Methans bestehen darin, daß man das Gas nach den Methoden der organischen Elementaranalyse über glühendes Kupferoxyd leitet, oder daß man es mit Luft durch die zum Glühen erhitzte Drehschmidtsche[171]) Platinkapillare leitet. Eine größere Genauigkeit der Verbrennungsanalyse ist nach Bone und Coward[119a]) bei Gegenwart von Wasserstoff dadurch zu errreichen, daß das Gasgemisch durch Absorption des Wasserstoffs mittels Palladium in bezug auf Methan vor der Verbrennung konzentriert wird. Die Bestimmung des Methans neben den beiden anderen brennbaren Gasen, Wasserstoff und Kohlenoxyd, geschieht durch eine Art fraktionierter Verbrennung. Näheres vgl. Classen[172]) und andere Lehrbücher der analytischen Chemie.

Äthylen. Das Äthylen ist der einfachste darstellbare Vertreter der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Über das hypothetische Methylen, CH_2, vgl. S. 38. Über die Eigenschaften der Derivate, welche sich von einem solchen Körper ableiten würden, wurde bei der Besprechung der Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs das Nötige mitgeteilt. Das Äthylen $CH_2 = CH_2$ kann man sich von dem gesättigten Kohlenwasserstoff Äthan $CH_3 - CH_3$ durch Austritt zweier Wasserstoffatome unter gleichzeitiger Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung abgeleitet denken. Auf einer derartigen Reaktion beruhen auch eine Anzahl Bildungsweisen des Kohlenwasserstoffs und seiner höheren Homologen, welche unter dem Namen Alkylene zusammengefaßt werden. Der Austritt des Wasserstoffs geschieht nur bei erhöhter Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit beim Erhitzen von Paraffinen unter Druck. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man so verfahren, daß man den Substitutionsprodukten der gesättigten Kohlenwasserstoffe, deren Alkoholen, den mono- oder disubstituierten Halogenderivaten und den Säureestern, Gelegenheit gibt, Wasser, Halogen, Säuren abzuspalten. Um den Alkoholen vom Typus CH_3-CH_2-OH Wasser zu entziehen, bedient man sich des Chlorzinks, Phosphorpentoxyds und der konzentrierten Schwefelsäure. In letzterem Fall zerfällt die Reaktion in zwei Phasen: 1. Bildung eines sauren Schwefelsäureesters und 2. Zerfall des letzteren in Alkylen und Schwefelsäure.

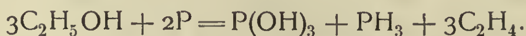

1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + HO \cdot SO_2 \cdot OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$,


2. $CH_3CH_2O \cdot SO_2OH = H_2SO_4 + CH_2 : CH_2$.

Zur Darstellung von Äthylen erhitzt man nach Erlenmeyer[173]) und Bunte in einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt ein Gemisch von 25 g Alkohol und 150 g konz. Schwefelsäure auf 160—170° und läßt nach dem Eintritt

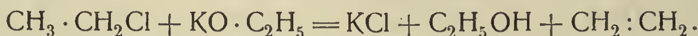
der lebhaften Gasentwicklung ein Gemisch von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Schwefelsäure in dem Maße nachtropfen, daß eine regelmäßige Gasentwicklung stattfindet und ein Aufschäumen möglichst vermieden wird. Das Gas wird zur Absorption von Alkohol und Ätherdämpfen mit konzentrierter Schwefelsäure, und zur Befreiung von schwefliger Säure mit Natronlauge gewaschen. Nach Villard[174]) kann die Schwefelsäure mit Vorteil durch Borsäureanhydrid ersetzt werden.

Über die theoretische Begründung dieser Bildungsweisen des C_2H_4 auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems vgl. v. Wartenberg[295]). Mit Phosphor reagiert nach Senderens[175]) Alkohol bei 180° nach folgender Gleichung unter Bildung von Äthylen:



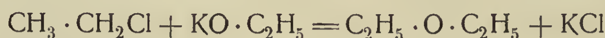
$$3C_2H_5OH + 2P = P(OH)_3 + PH_3 + 3C_2H_4.$$

Um den monosubstituierten Halogenderivaten vom Typus $CH_3 \cdot CH_2Cl$ Halogenwasserstoffsäure zu entziehen, behandelt man sie am besten mit alkoholischem Kali.



$$CH_3 \cdot CH_2Cl + KO \cdot C_2H_5 = KCl + C_2H_5OH + CH_2 : CH_2.$$

Die Ausbeute wird jedoch häufig durch die Bildung von Äther nach dem Schema



$$CH_3 \cdot CH_2Cl + KO \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + KCl$$

beeinträchtigt.

Aus den Dihalogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe erhält man die Alkylene durch Behandeln mit Metallen, wie Zink oder verkupfertem Zink nach dem Schema



$$CH_2Br \cdot CH_2Br + Zn = ZnBr_2 + CH_2 : CH_2.$$

Es ist dies eine Methode zur Darstellung kleiner Mengen reinen Äthylens.

Andere Bildungsweisen sind folgende: Die Zersetzung des Urancarbids mit Wasser (Moissan[176])) und die Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium nach der Formel $3C_2H_2 + 2NH_3Na = C_2Na_2 \cdot C_2H_2 + C_2H_4 + 2NH_3$ (Moissan[175])). Pyrogen entsteht es nach Berthelot[177]) beim Durchleiten eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über rotglühendes Kupfer.

Physikalische Eigenschaften. Das Äthylen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches sich bei 0° und 40,2 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit kondensieren läßt (Villard[174])). (Die Kondensation wurde schon von Faraday im Jahre 1845 bei —1° und 42 Atm. beobachtet.) Es erstarrt bei —181,4° (Olszewski[178])) zu einer kristallinischen Masse und schmilzt bei —169° (Olszewski[178]), Ladenburg und Krügel[133])). Der Siedepunkt ist nach Olszewski[179]) bei 750 mm —103°. Bei niederen Drucken sinkt der Siedepunkt sehr stark. Verflüssigtes Äthylen, welches unter vermindertem Druck siedet, ist daher zur Erzeugung tiefer Temperaturen sehr geeignet. Nach Wroblewski[180]) kann man so bei 2—3 cm Druck bis —136° und bei 1 cm Druck bis —152° gelangen. Die Dampftension des verflüssigten Kohlenwasserstoffs wurde von Olszewski[179]) bei Temperaturen von —150 bis —103°, von Villard[174]) bis +10° bestimmt:

Olszewski		Villard	
t	p	t	p
—150,4°	9,8 mm	—104°	1,0 Atm.
—148°	12 „	—85°	2,85 „
—139°	33 „	—80°	3,55 „
—132°	56 „	—60°	7,5 „
—129,7°	72 „	—40°	14,3 „
—122°	146 „	—30°	18,7 „
—111°	346 „	0°	40,2 „
—108°	441 „	+6°	46,1 „
—105°	546 „	+9,5°	49,5 „
—103°	750 „	+9,9°	50,1 „

Von Travers und Senter[181]) wurden genaue Siedepunktsbestimmungen in der Nähe von 1 Atmosphäre angestellt:

p =	780	760	740	720	700 mm
t =	— 102,90	— 103,39	— 103,85	— 104,31	— 104,76°.

Die kritische Daten des Äthylens wurden von verschiedenen Beobachtern bestimmt:

T_k	P_k	V_k	Beobachter
9,2°	58,0 Atm.	—	Van der Waals[182])
10,1°	51,0 „	—	Dewar[183])
13,0°	—	—	Cailletet[184])
—	—	0,00569	Cailletet und Mathias[185])
10,0°	51,7 „	—	Olszewski[186])

Die Konstanten a und b der Gleichung von Van der Waals haben folgende Zahlenwerte:

a	b	Beobachter
0,00777	0,002228	Van der Waals[182])
786	24	Baynes[187])
889	2540	Dewar[183]
877	2510	Olszewski[186])

Die „chemische Konstante" des Äthylens ist 2,8 (vgl. S. 96 ff).

Die Dichte des gasförmigen Äthylens ist unter Normalbedingungen bezogen auf Luft = 0,9852, während sich aus dem Mol.-Gew. 28,03 : 0,9684 berechnet. 1 Liter Äthylen wiegt 1,2520 g. Das verflüssigte Gas hat nach Ladenburg und Krügel[133]) beim Siedepunkt — 102,65° das spez. Gew. 0,6095 und beim Schmelzpunkt — 169°: D = 0,6585. Cailletet und Mathias[185]) bestimmten die Dichten s_{fl} der Flüssigkeit und s_d des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und konnten durch Extrapolation feststellen, daß sich die entsprechenden Kurven tatsächlich in der Nähe des kritischen Punktes treffen.

t	s_{fl}	s_d	t	s_{fl}	s_d
—30°	—	0,0329	—2°	—	0,0831
—23°	—	0,0398	+3,3°	—	0,1005
—21°	0,414	—	+4,3°	0,332	—
—9°	—	0,0632	+6,1°	0,306	0,123
—7,3°	0,342	—	+8,9°	—	0,150
—3,7°	0,353	—			

Mit seiner Dichte von 0,3 bei Zimmertemperatur ist Äthylen nächst dem Wasserstoff die leichteste bekannte Flüssigkeit.

Der Brechungsexponent des Äthylens für weißes Licht wurde von Bleekrode[188]) bestimmt. Er ist bei 6° für gasförmiges $C_2H_4 = 1{,}000669$ und für flüssiges $= 1{,}180$. Wegen des starken Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Äthylens ist der Brechungsexponent sehr stark von der Temperatur abhängig. Für die gelbe D-Linie beobachtete Mascart[189]) $n = 1{,}000723$. Es entspricht dies der Molekularrefraktion 10,75, während sich aus den Atomrefraktionen 10,91 berechnet.

Nach Coblentz[190]) hat das Äthylen Absorptionsbänder im Ultrarot bei 3,28 und 6,98 μ.

Die spezifische Wärme des Äthylens ist nach Regnault[141]) zwischen 10 und 220° = 0,4040 und nach Lussana[142]) bei 30 Atm. 0,4503. Das Verhältnis c_p/c_v nach Wüllner[191]) ist 1,2455 bei 0° und 1,1870 bei 100°. Die Verbrennungswärme ist nach Berthelot und Matignon[145]) = 341100 cal und nach Thomsen[192]) 333300 cal. Daraus berechnet sich die Bildungswärme zu —14600 (B) und —7200 (Th) cal. Äthylen bildet sich also jedenfalls unter Wärmeabsorption aus den Elementen.

Die Absorption des Äthylens in Wasser und Alkohol wurde von Bunsen[146]) und Henrich[147]) untersucht. Von letzterem wurden folgende Interpolationsformeln aufgestellt:

Äthylen in Wasser bei t°:

$$c = 0{,}25487 - 0{,}0088312\,t + 0{,}00017417\,t^2,$$

Äthylen in Äthylalkohol bei t°:

$$c = 3{,}5876 - 0{,}056153\,t + 0{,}00062369\,t^2.$$

Neuere Versuche von Winkler[193]) führten zur Aufstellung folgender Tabelle:

t	a	t	a
0°	0,226	20°	0,122
5°	0,191	25°	0,108
10°	0,162	30°	0,098
15°	0,139		

Nach Villard[194]) bildet Äthylen mit Wasser bei tiefen Temperaturen ein Hydrat $C_2H_4 \cdot 6H_2O$. Seine Dissoziationsspannung ist bei 0°: 5,5 Atm.; bei 9,6°: 16,35 Atm.; bei 17°: 44,8 Atm. Bildungswärme: 15,4 Cal. Äthylengas wird nicht nur von verschiedenen, hauptsächlich organischen Flüssigkeiten aufgenommen, sondern hat auch die Eigenschaft, bei erhöhtem Druck seinerseits Jod, Paraffin, Stearinsäure und Kampfer zu lösen (Villard[195])).

Chemisches Verhalten. Die Zersetzung des Äthylens in seine Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgt nicht so glatt, wie dies beim Methan bei Gegenwart von geeigneten Katalysatoren der Fall ist. Die direkte Bildung aus den Elementen ist nicht beobachtet worden. Wie schon Dalton und Henry beschrieben haben, wird das Gas durch den elektrischen Funken in C und H_2 gespalten, jedoch wurde bei dieser Zersetzung anstatt der zu erwartenden Verdoppelung des Gasvolums von Buff und Hofmann[154]) nur eine Vergrößerung desselben von 7 auf 12,25 ccm beobachtet. Als ungesättigte Verbindung polymerisiert sich das Äthylen leicht bei erhöhter Temperatur.

So fand Day[196]), daß es sich bei 350° sehr langsam, bei 400° schneller unter Bildung polymerer Kohlenwasserstoffe $(C_nH_{2n})_x$ verändert. Beim Durchleiten durch ein dunkelrotglühendes Rohr entstehen neben Kohlenstoff und Wasserstoff: CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_4H_8, C_4H_6, Benzol, Naphtalin und Anthracen. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bilden sich nach Bone und Howard[152a]) durch Polymerisation des Acetylens, das bei ca. 570° reichlich bei der Zersetzung des Äthylens entsteht. Die Menge nimmt jedoch schon bei 800° sehr ab, bei welcher Temperatur im wesentlichen Methan und weiche Kohle gebildet wird. Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Polymerisation zu einer angenehm riechenden Flüssigkeit durch die dunkle elektrische Entladung statt (Losanitsch und Jovitschitsch[197])).

Als ungesättigte Verbindung geht das Äthylen leicht unter Wasserstoffaufnahme in Äthan über. In der Kälte findet die Reaktion bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Platinschwarz, statt (de Wilde[198])). Bei höherer Temperatur wird sie nach der Methode von Sabatier und Senderens[199]) durch die Gegenwart von fein verteiltem Nickel begünstigt; sie verläuft schon bei 130—150° quantitativ[200]). Gleichzeitig finden jedoch auch noch die vorher erwähnten Zersetzungen statt (Berthelot[201])).

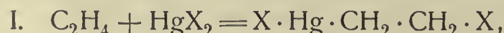
Der leichte Zerfall des Äthylens in der Hitze in andere Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff ist die Ursache für die stark leuchtende Flamme bei der Verbrennung. Der fein verteilte, fest ausgeschiedene Kohlenstoff wird durch die Temperatur der brennenden Gase zum intensiven Glühen erhitzt. Frankland[202]) stellte Versuche über den Einfluß der Verdünnung des Äthylens mit anderen Gasen auf die Helligkeit der Flamme an. Wenn die beigemengten Gase brennbar waren, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, so nahm die Helligkeit mit abnehmendem Äthylengehalt des Brenngases ab, waren sie indifferent, wie Kohlensäure, Stickstoff und auch Wasserdampf (Feuchtigkeit), so geschah durch die immer stärker werdende Abkühlung dasselbe. Bei Gegenwart von Sauerstoff konnte ein Maximum der Helligkeit bei einem Gehalt von 75 Proz. C_2H_4 beobachtet werden. Bei 40 Proz. Sauerstoff explodierte das Gasgemenge. Luft wirkte ebenso wie die anderen Gase. Es überwog der abkühlende Einfluß des inerten Stickstoffs.

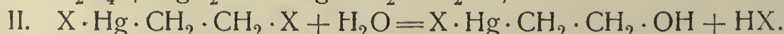
Mit den erwähnten Eigenschaften ist es verknüpft, daß die Verbrennung des Äthylens mit stark rußender Flamme geschieht. Bei Gegenwart der genügenden Menge Sauerstoff oder Luft erfolgt sie explosionsartig. Über die Entzündungstemperatur wurden von V. Meyer mit Freyer[164]) und Münch[203]) Versuche angestellt, welche ergaben, daß sie beim freien Strömen bei 606 bis 650° und in geschlossenen Gefäßen bei 530—606° lag. Bei niederer Temperatur erfolgt die langsame Verbrennung bei Gegenwart von fein verteilten Platinmetallen, von denen Osmium am wirksamsten ist (Phillips[158])). Über die Zwischenprodukte bei der langsamen Verbrennung stellten Bone mit Drugman[203a]) und Wheeler[204]) Versuche an und kamen zu dem Resultate, daß bei diesem Vorgang hydroxylierte Zwischenprodukte entstehen, die in Acetaldehyd und Formaldehyd übergehen. Letzterer verbrennt zu Ameisensäure, die weiter zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser oxydiert wird. Unterhalb des Entflammungspunktes entsteht glatt Ameisensäure, die dann weiter verbrannt wird. Oberhalb desselben kann sich durch Zersetzung von Formaldehyd und des Dioxyäthylens (CHOH:CHOH) Wasserstoff und Kohlenoxyd bilden. Außerdem wurde bei der langsamen Verbrennung Trioxymethylen als Zwischenprodukt beobachtet (Schützenberger[205])).

Von starker Salpeter- und Schwefelsäure wird Äthylen unter Bildung von Additionsverbindungen angegriffen. So entsteht mit rauchender Salpetersäure Äthylennitrat, $C_2H_4(N_2O_5)$ (Berthelot[206]), und mit SO_3 unter starker Wärmeentwicklung Carbylsulfat, $C_2H_4(SO_3)_2$. Von gewöhnlicher starker und von rauchender Schwefelsäure wird Äthylen quantitativ unter Bildung von Äthylschwefelsäure absorbiert[207]). Mit Chlorschwefelsäure entstehen verschiedene Derivate der Äthionsäure. Die Doppelbindung des Äthylens lagert Halogene und Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Verbindungen vom Typus $C_2H_4X_2$ und C_2H_5X an. Die Verbindung mit den Halogenen findet äußerst heftig unter Wärmeentwicklung statt. Bei den Halogenwasserstoffsäuren nimmt die Trägheit der Reaktion von der Jodwasserstoffsäure zur Chlorwasserstoffsäure zu. Sie läßt sich durch Katalysatoren, z. B. $AlBr_3$, beschleunigen, verläuft dann jedoch nicht mehr so glatt. Wasser wird direkt nicht addiert, erwärmt man jedoch die Additionsprodukte des Äthylens mit Schwefel- und Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Wasser, so entsteht Äthylalkohol. Mit Eisenbromür, Platin- und Iridiumchlorür und -bromür tritt Äthylen zu den Verbindungen $C_2H_4 \cdot FeBr_2$, $C_2H_4 \cdot PtBr_2$ usw. zusammen, die mit Chlorkalium und Chlorammonium schön kristallisierende Doppelverbindungen geben. Von Interesse sind die von Hofmann und Sand[208]) zuerst beschriebenen und dann von Sand[209]) näher untersuchten Äthylenquecksilberverbindungen, welche durch Einleiten von Äthylen in Mercurisalzlösungen erhalten werden. Es wurden Salze von folgenden Typen erhalten (X bedeutet ein Anion: Cl, J, NO_3):

Äthenquecksilbersalze $CH_2 : CH \cdot HgX$,
Äthenolquecksilbersalze $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot HgX$,
Äthylätherquecksilbersalze $X \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot X$.

In diesen ist das Hg einseitig an Kohlenstoff gebunden (es sind auch Ringschlüsse, in denen das Hg zwischen 2 C-Atome tritt, beobachtet worden). Beim Versetzen der kristallisierten Verbindungen mit starker Salzsäure entstehen jedoch nicht die zu erwartenden Alkohole und Äther, sondern wieder Äthylen. Es hat dies seinen Grund darin, daß das mit dem Kohlenstoff verbundene Quecksilber einen schwach basifizierenden Einfluß ausübt, so daß der Alkohol- oder Äthersauerstoff leichter beweglich wird. Die Reaktion zwischen Äthylen, Mercurisalz und Säure ist also umkehrbar und verläuft in zwei Reaktionsstufen:


I. $C_2H_4 + HgX_2 = X \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$,


II. $X \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X + H_2O = X \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + HX$.

Sand und Breest[210]) bestimmten die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen, als auch indem sie den Gleichgewichtsdruck des Äthylens maßen, und erhielten bei 25°:

$$K = \frac{(H^{\cdot})(Cl')(C_2H_5O \cdot HgCl)}{(HgCl_2)(C_2H_4)} = \frac{1}{\alpha} \cdot 2{,}81 \cdot 10^{-7},$$

wo α die molare Konzentration des Äthylens bei 1 mm Druck bedeutet. Sand entwickelt nun auf Grund von Überlegungen elektrochemischer Art eine Methode, dieses Gleichgewicht mit dem Wasserstoffdruck zu verknüpfen, der sich neben Äthylen von bekanntem Partialdruck einstellt, und findet bei gleicher Konzentration der Cl- und H-Ionen für den Quotienten $\frac{C_2H_4}{H_2}$ den Wert $5{,}84 \cdot 10^{21}$. Wie zu erwarten, ist nur Wasserstoff von äußerst kleinem Druck neben Äthylen beständig. Er lagert sich an dasselbe unter Bildung von Äthan an. Wenn nun die notwendigen experimentellen Daten für die Queck-

silberverbindungen anderer Kohlenwasserstoffe vorliegen würden, wäre hier eine allerdings komplizierte Methode gegeben, Kohlenwasserstoffgleichgewichte experimentell bei niederen Temperaturen zu bestimmen, Versuche, die direkt wegen der Reaktionsträgheit der Kohlenstoffverbindungen nicht auszuführen sind. Wie jedoch an anderer Stelle im Zusammenhang mitgeteilt wird, sind diese Verhältnisse der Größenordnung nach mittels des Nernstschen Wärmetheorems in völlig ausreichender Weise zu überschauen und zu berechnen (vgl. S. 96 ff).

Die Oxydation des Äthylens in wäßrigen Lösungen findet mit Permanganat und Chromsäure so statt, daß sich im wesentlichen Oxalsäure und Essigsäure bildet. Daneben entsteht CO_2 und Ameisensäure. Mit kalter Permanganatlösung entsteht Äthylenglykol, $CH_2OH \cdot CH_2OH$. Die große Empfindlichkeit der ungesättigten Verbindungen gegen alle oxydierenden Substanzen bildet in der organischen Chemie eine Reaktion auf Doppelbindungen im Molekül.

Analytische Bestimmung des Äthylens. Äthylen unterscheidet sich dadurch von den gesättigten Kohlenwasserstoffen und vom Acetylen, daß es von rauchender Schwefelsäure rasch absorbiert wird. Dasselbe Verhalten zeigen jedoch auch die höheren Homologen des Äthylens. Die quantitative Bestimmung geschieht durch Messung der Kontraktion nach Absorption durch rauchende Schwefelsäure in einer Gaspipette.

Acetylen. Das Acetylen C_2H_2 ist das einfachste Glied der Kohlenwasserstoffreihe, in welcher zwei Kohlenstoffatome durch eine dreifache Kohlenstoffbindung miteinander verknüpft sind. Es kann nach seinen Eigenschaften nur die Konstitution $CH \equiv CH$ haben. Mc Intosh[210a]) diskutiert allerdings auch die Konstitution $H_2 = C = C$, bei welcher Formulierung wie im Dijodacetylen ein C-Atom zweiwertig auftritt. Es ist eine endothermische Verbindung und zerfällt in seine Komponenten unter Wärmeentwicklung. Mit dieser Instabilität steht es im Einklang, daß es in der Natur nicht vorkommt. Das Acetylen bildet sich bei einer Anzahl chemischer Prozesse bei erhöhter Temperatur. So entsteht es z. B. beim Durchleiten von Alkohol und Äthylen durch glühende Röhren und bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Äthylen und ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (Berthelot[211])). Diese Art der Bildung ist nach der von Nernst vorgeschlagenen Art der Berechnung chemischer Gleichgewichte durchaus plausibel. Es ergibt sich z. B., daß bei 1500^0 C, einer Temperatur, die man in der Umgebung des elektrischen Funkens annehmen muß, Methan und Kohlenstoff zu ca. 50 Proz. in Acetylen und Wasserstoff zerfallen können (vgl. S. 96 ff.).

Acetylen bildet sich außerdem bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Äthylen, Amylen usw. Es ist dies die Ursache des Auftretens des Kohlenwasserstoffs bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases in einem durchgeschlagenen Bunsenbrenner (Rieth[212])).

Aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bildet sich Acetylen bei sehr hohen Temperaturen beim Vorbeileiten von Wasserstoff an galvanisch geglühten Kohlestäben und im elektrischen Kohlenlichtbogen mit steigender Temperatur in wachsender Menge (Berthelot[213]), Lepsius[214]), Bone und Jerdan[215]), v. Wartenberg[216]), Pring und Hutton[246])).

Acetylen bildet sich aus halogenisierten Kohlenwasserstoffen durch Abspaltung von Halogen oder Halogenwasserstoffsäuren. So entsteht es aus Chloroform durch Überleiten des Dampfes über rotglühendes Kupfer (Berthelot) oder durch Behandeln in der Kälte mit Kaliumamalgam (Kletzinsky[217])). Hierbei findet eine Vereinigung zweier C-Atome statt. Beim Behandeln von

Bromäthylen C_2H_3Br oder Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit alkoholischem Kali (Sawitsch[218]). Ähnliche Bildungsweisen wurden von Cazeneuve[219]), Sabanejew[220]), Mouneyrat[221]) angegeben. Von Interesse ist auch die Spaltung des acetylencarbonsauren Silbers $C_2(COOAg)_2$ in Acetylensilber und Kohlensäure beim Eintragen in heißes Wasser, und auch die von Kekulé[222]) angegebene elektrochemische Bildungsweise des Acetylens bei der Elektrolyse der Fumar- und Maleinsäure. Das Anion derselben $\bar{O}OC \cdot CH:CH \cdot CO\bar{O}$ zerfällt bei der Entladung in C_2H_2 und $2CO_2$.

Die wichtigste, heute fast ausschließlich benutzte Bildungsweise des Acetylens, ist die von Wöhler[223]) entdeckte Zersetzung der Carbide durch Wasser, $CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$. Diese liefert bei Verwendung der Carbide der Erdalkalimetalle und der Lithiumcarbide reines Acetylen, bei anderen Carbiden Gemische von Kohlenwasserstoffen (Moissan[224])).

Zur Darstellung des Acetylens wird das technisch in großem Maße aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen dargestellte Calciumcarbid (siehe dieses) in geeigneten Generatoren, in denen die Zersetzung dem Gasverbrauch entsprechend geregelt werden kann, mit Wasser zusammengebracht. Dieses technische Gas ist nicht rein und hat durch Beimengungen, wie Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, einen unangenehmen Geruch. Um es davon zu befreien, leitet man das Gas zuerst durch Natronlauge und dann durch angesäuerte Lösungen von Quecksilberchlorid und von Kupfernitrat[225]). Nach einer anderen Methode kann man das Gas durch Waschen mit Oxydationsmitteln, Manganate, Ferrichlorid, Persulfat[226]), Chlorkalk und Chromsäure[227]) reinigen. Zur Darstellung ganz reinen Acetylens fraktioniert man am besten nach Travers[228]) das verflüssigte Gas mehrmals. Das im wesentlichen zur Beleuchtung verwendete Gas darf zur Vermeidung der Bildung explosiver Kupferverbindungen nicht in Kupfergasometern aufbewahrt werden.

Physikalische Eigenschaften. Acetylen ist im reinen Zustand ein farbloses und geruchloses Gas, welches leicht zu verflüssigen ist. Es wurde zuerst von Cailletet[229]) kondensiert, welcher allerdings Dampfdrucke fand, die fast doppelt so groß waren als die von späteren Beobachtern mit besseren Hilfsmitteln gemessenen. So fand Ansdell[230]):

t	p	t	p
—23°	11,01 Atm.	+20,15°	39,76 Atm.
—10°	17,06 „	+27,55°	48,99 „
0°	21,53 „	+31,6°	56,20 „
+ 5,25	25,48 „	+36,0°	65,35 „
+13,5	32,77 „	+36,9°	67,96 „

Später fand Villard[231]) schon höhere, größerer Reinheit entsprechende Werte:

t	p	t	p
—90°	0,69 Atm. (fest)	—23,8°	13,2 Atm.
—85°	1,00 „ (fest)	0	26,05 „
—81°	1,25 „ (Schmelzp.)	+ 5,8°	30,3 „
—70°	2,22 „ (flüss.)	+11,5°	34,8 „
—60°	3,55 „	+15,0°	37,9 „
—50°	5,3 „	+20,2°	42,8 „
—40°	7,7 „		

Kuenen[232]) bestimmte die Drucke für höhere Temperaturen:

t	p	t	p
14,95°	38,1 Atm.	27,10°	50,5 Atm.
20,15°	43,2 „	30,8°	55,0 „
26,80°	50,3 „	35,25°	61,0 „

Die neueren Versuche von Mc Intosh[210a]) ergaben ähnliche Zahlen, wie sie Villard und Kuenen fanden:

Temp.	Druck (mm Hg)	Temp.	Druck (Atm.)
—95,3°	304	+ 5,5°	30,3
—89,5°	489	+10,0°	32,7
—84,3°	726	+15,5°	37,4
—83,3°	782	+20,0°	40,8
—81,2°	947	+24,6°	46,3
—77,6°	1138	+31,8°	54,8
—72,2°	1493	+36,5°	61,6 (Krit. P.)

Der Sublimationspunkt des Acetylens liegt nach Ladenburg und Krügel[233]) bei —82,4°, etwas tiefer als der Schmelzpunkt bei —81° (Villard[231])). Mc Intosh fand etwas höhere Werte: für den Tripelpunkt —81,5° bei 895 mm und für den Sublimationspunkt bei 760 mm —83,6°. Kohlendioxyd, Siliciumfluorid und Acetylen sind die einzigen Verbindungen, die diese Verhältnisse zeigen; da beim Acetylen Schmelzpunkt und Sublimationspunkt so nahe beieinander liegen, kann man festes Acetylen in einem Rohr durch einfaches Verschließen der Öffnung mit dem Finger schmelzen und durch Öffnen wieder erstarren lassen[210a]). Die kritischen Daten wurden von Ansdell, Villard, Kuenen und Mc Intosh bestimmt:

kr. Druck =	68,0 Atm. (A.);	61,1 (V.);	61,0 (K.);	61,6 (MI.)
kr. Temp. =	37,05 (A.);	35° (V.);	35,25 (K.);	36,5 (MI.)
kr. Vol. =	—	—	—	83 cc (MI.)

Die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung sind:

$$a = 0{,}0880; \quad b = 0{,}00230 \text{ (MI.)}.$$

Aus den Villardschen Angaben wurde von v. Wartenberg die „chemische Konstante" des Acetylens = 3,2 berechnet[216]). Die kritischen Größen in Gemischen von Acetylen mit Äthan und Kohlensäure wurden von Kuenen[232]) untersucht.

Wenn flüssiges Acetylen an freier Luft verdampft, so erstarrt es zu einem Schnee.

Die Dichte des Acetylengases ist unter Normalbedingungen bezogen auf Luft = 0,92 (0,8988 ber.), 1 Liter wiegt 1,1620 g. Nach Villard und Mc Intosh ist kristallisiertes Acetylen dichter als flüssiges. Letzterer fand bei —80° für $D_{flüss.}$: 0,613 und für $D_{fest.}$: 0,72. Das spez. Gewicht des letzteren wurde von Ansdell[230]) für verschiedene Temperaturen bestimmt:

t	—7°	—3°	0	+4,4°	9,0°	16,4°
D	0,460	0,456	0,451	0,441	0,432	0,420
t	+20,6°	26,25°	30,0°	34,0°	35,8°	
D	0,413	0,404	0,397	0,381	0,364	

Für tiefere Temperaturen fand Mc Intosh bei

t	—75°	—70°	—65°
D	0,602	0,590	0,578

und bei der krit. Temp. +36,5°: D = 0,314. Im flüssigen Zustand würde Acetylen bei Atmosphärendruck das Molekularvolumen 42,1 haben.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v des Acetylens wurde von Maneuvrier und Fournier[234]) zu 1,26 bestimmt. Es berechnet sich hieraus $c_p = 9,60$ und $c_v = 7,62$. Für die spez. Wärme des flüssigen Acetylens fand Mc Intosh zwischen —78 und —73° den außerordentlich hohen Wert 1,05 cal pro g.

Die molekulare Verdampfungswärme des flüssigen und festen Acetylens wurde sowohl aus den Dampfdruckkurven berechnet, als auch direkt bestimmt:

$$L_{(\text{flüss.}\ -81,2^0)} = 5080;\ L_{(\text{fest};\ -83,6^0)} = 5490\ \text{cal.}$$

Die Differenz ergibt die Schmelzwärme 410 Cal, welcher Wert allerdings nicht sehr exakt ist. Bei direkten Messungen wurden 910 Cal gefunden.

Die Verbrennungswärme des Acetylens bei konst. Druck ist von verschiedenen Beobachtern bestimmt worden:

	Verbrennungsw.	Bildungsw.
Berthelot und Matignon[145])	315700 cal	—58100 cal
Mixter[235])	313800 „	—51400 „
Thomsen[144])	310000 „	—48200 „

Wie ersichtlich, weichen die Zahlenwerte für die Bildungwärme des Acetylens bis 20 Proz. voneinander ab. Es ist jedenfalls eine Verbindung, die sich unter starkem Energieverbrauch bildet. Hiermit stehen eine Reihe von Eigenschaften in engem Zusammenhang.

Der Brechungsexponent des Acetylengases für die D-Linie ist nach Mascart[236]) 1,00061.

Das Absorptionsspektrum im Ultrarot wurde von Coblentz[237]) bestimmt, der Bänder bei 3,08 μ und 7,38 μ findet. Den sichtbaren Teil hat Baccei[238]) untersucht.

Löslichkeit. Acetylen wird von Wasser in ziemlich reichem Maße aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient α und der Gehalt q der Lösung in Gewichtsprozenten ist für einige Temperaturen nach neueren Messungen Winklers[239]) in folgender Tabelle angegeben:

t	α	q	t	α	q
0°	1,73	0,20	16°	1,13	0,13
1°	1,68	0,19	17°	1,10	0,13
2°	1,63	0,19	18°	1,00	0,12
3°	1,58	0,18	19°	1,05	0,12
4°	1,53	0,18	20°	1,03	0,12
5°	1,49	0,17	21°	1,01	0,12
6°	1,45	0,17	22°	0,99	0,11
7°	1,41	0,16	23°	0,97	0,11
8°	1,37	0,16	24°	0,95	0,11
9°	1,34	0,15	25°	0,93	0,11
10°	1,31	0,15	26°	0,91	0,10
11°	1,27	0,15	27°	0,89	0,10
12°	1,24	0,14	28°	0,87	0,10
13°	1,21	0,14	29°	0,85	0,10
14°	1,18	0,14	30°	0,84	0,09
15°	1,15	0,13			

Nach Villard[150]) bildet sich bei tiefen Temperaturen aus Acetylen und Wasser ein kristallisiertes Hydrat $C_2H_2 \cdot 6H_2O$, welches schwerer als Wasser ist. Um es vor jeder Zersetzung zu bewahren, muß bei Atmosphärendruck die Temperatur auf —40° gehalten werden. Beim Schmelzpunkt des Eises zersetzt es sich langsam. Die Dissoziationsspannung ist bei

t =	0°	7°	15°
p =	5,75	12	33 Atmosphären.

Die Bildungswärme beträgt 15,4 Cal.

In organischen Lösungsmitteln, wie Äthyl- und Methylalkohol, Äthylacetat und besonders Aceton, ist Acetylen in reichlichem Maße löslich. Ein Volum Aceton löst nach Claude und Heß[240]) bei 15° und Atmosphärendruck 25 Volumina, und bei 12 Atmosph. 300 Vol. des Gases. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Acetylens bedeutend zu, und zwar nimmt bei —80° Aceton das 2000—2500fache seines Volums auf. Dabei vergrößert sich das Volum um das 4—5fache (Claude[241]), d'Arsonval[242])). Ein Gemisch von festem Acetylen und Aceton stellt eine sehr gute konstante Kältemischung von —115° dar[242]). Von Berthelot und Vieille[243]) wurde die Explosivität von Acetylen-Acetongemischen untersucht. Diese nimmt in Lösungen bedeutend ab. Es hängt dies damit zusammen, daß eine einmal eingeleitete Explosion nicht weitergeleitet wird, da die bei derselben entwickelte Wärme teilweise zur Zersetzung des Acetons verbraucht wird. Eine Lösung in Aceton wird erst bei 10 kg Druck explosiv. Während die Grenzkonzentration des reinen gasförmigen Acetylens 2,5 g im Liter beträgt, kann man in Acetonlösungen noch 120 g im Liter sicher aufbewahren. Bei —80° explodiert die Lösung nicht mehr. Garelli und Falciola[244]) bestimmten die Gefrierpunktserniedrigung von Acetylen in Benzol und fanden das normale Molekulargewicht. Unter Zugrundelegung des auch durch andere Beobachtungen gestützten Befundes, daß die gelösten Gase nach der kryoskopischen Methode das normale Molekulargewicht zeigen, wurde die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt:

Lösungsmittel	Temp.	Maxim. Schmelzpunkts-erniedrigung	g C_2H_2 in 100 g Lösungsmittel
Wasser	0°	0,08°	0,1118
Benzol	5,5°	1,440°	0,734
Bromoform	7,0°	0,581°	0,1050
Acetophenon	16,0°	1,493°	0,697
Eisessig	15,5°	1,048°	0,6984
Ameisensäure	7,5°	0,402°	0,3720

Mit Äther, Alkohol und Aceton bildet Acetylen nach Mc Intosh[210a]) ähnliche Verbindungen, wie mit Wasser.

Chemische Eigenschaften. Mit der Tatsache, daß Acetylen aus seinen Komponenten unter starker Energieaufnahme entsteht, ist es im Einklang, daß es sich bei tiefer Temperatur sehr leicht zersetzt, eine Reaktion, die sich leicht bis zur Explosion steigern kann. Nach Berthelot und Le Chatelier[245]) hat das Gas besonders unter Druck die Eigenschaften eines explosiven Gases. Das Gleichgewicht des Systems Kohlenstoff—Wasserstoff—Acetylen wurde bei höheren Temperaturen von v. Wartenberg[216]) untersucht. Er leitetete Wasserstoff, mit verschiedener Geschwindigkeit, in

wassergekühlten doppelwandigen Gefäßen an einem elektrisch geglühten Kohlenstab vorbei, dessen Temperatur optisch bestimmt wurde. Durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null konnte bei 1824° C ein Gehalt von 0,13 Proz. Acetylen bestimmt werden. Die Nernstsche Theorie ergab für die Gleichgewichtskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Komponenten den Ausdruck:

$$\log \frac{(H_2)}{(C_2H_2)} = \log \frac{1-x}{x} = \frac{11000}{T} - 0{,}001\,T - 1,$$

nach welchem für 0,13 Proz. Acetylen die absolute Temperatur $T = 1900^0$ ($T = 2097^0$ beob.) berechnet wurde. Der gefundene Wert ist etwas zu klein, weil sich das gebildete Acetylen in der Nähe der heißen Kohle wieder etwas zersetzt. Berthelot[213]) gibt keine Ausbeuten an, während Lepsius[214]) in einer Minute mit einem mit 3 Amp. brennenden Lichtbogen 10 Proz. Acetylen erhielt. Nach der Gleichung wären bei der Temperatur des Lichtbogens 96 Proz. zu erwarten. Sowohl die unvollständige Berührung des Gases mit den heißen Teilen beim schnellen Vorbeiströmen, als auch die Wiederzersetzung durch Wärme und Licht kann die kleine Ausbeute erklären. (Vergl. auch Pring und Hutton[246]) und die Bemerkungen von v. Wartenberg.) Die explosive Zersetzung des Acetylens wurde besonders von Berthelot[247]) mit Vieille[248]) und Le Chatelier[245]) untersucht. Dieselbe ist vollständig und der Kohlenstoff scheidet sich dabei in einer äußerst feinen und voluminösen Form als Ruß ab, der sich vollständig in rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat auflöst. Bei gewöhnlichem Druck ist Acetylen weder durch einen glühenden Draht, noch durch Knallquecksilber zur Explosion zu bringen. In einer Stahlbombe ist für die erste Zündungsart mindestens ein Überdruck von 52 cm, für die zweite 17 cm Quecksilber notwendig. In engen Röhren, in denen die Abkühlungsbedingungen günstigere sind, explodierte das Gas erst von 2 Atm. Druck an. Die Steigerung der Explosivität mit wachsendem Druck steht offenbar teilweise mit der Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit in dem komprimierten Gase in Zusammenhang, da die Zersetzung eine intramolekulare ist und isotherm ohne Änderung des Volumens stattfindet. Der maximale Druck, bei dem erst die Explosion eintritt, ist bei Gasgemischen höher als bei reinem C_2H_2:

	Druckgrenze	
Proz. Acetylen	Gemisch mit H_2	Gemisch mit Leuchtgas
50	4 kg	7 kg
33,3	7 „	12 „
25	10 „	40 „

Die relativ große Ungefährlichkeit der Leuchtgasgemische steht mit der schon erwähnten Tatsache in Einklang, daß zur Zersetzung des darin enthaltenen Methans ein Teil der Zerfallswärme des Acetylens verbraucht wird. Hiermit ist jedoch der Nachteil verbunden, daß die Verbrennungstemperatur und somit auch die Leuchtkraft eines derartigen Gasgemisches etwas herabgesetzt wird. Die photographische Registrierung der Explosionsgeschwindigkeit in engen Röhren ergab eine Steigerung mit dem Anfangsdruck. Es konnten die für die Explosion von Gasgemischen charakteristischen Erscheinungen, Steigerung der Explosionsgeschwindigkeit bis zur Ausbildung der eigentlichen Ex-

plosionswelle, bei der sich die Lichterscheinung auch in das schon zersetzte Gas hinein erstreckt, beobachtet werden (vgl. S. 78).

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Acetylen langsam. In länger benutzten Rohrleitungen scheidet sich Kohlenstoff ab, so daß beim Eindringen von Luft in dieselben die Gefahr von Kohlenstaubexplosionen besteht[249]. Die schnelle Zersetzung beginnt bei 780° nnd bei Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator schon bei 400—500° (Erdmann und Köthner[250])).

Acetylen hat die Eigenschaft, sich zu höher molekularen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren. Über die theoretische Begründung dieser Reaktionen vgl. S. 96 ff. Die Reaktionen verlaufen nicht glatt und führen zu einem Gemisch meistens aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das Optimum der Temperatur für die Polymerisation liegt nach Bone und Howard[152a]) bei 600—700°. Bei gewöhnlicher Temperatur werden sie durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht[251]) und durch die stille elektrische Entladung katalysiert[252, 252a]). Nach Moissan und Moureu[253]) findet die Reaktion an Platinschwarz und fein verteiltem frisch reduziertem Fe, Ni, und Co unter Erglühen statt. Es bildet sich jedoch nur wenig Benzol, der Hauptanteil des Kohlenwasserstoffs zerfällt in Kohle und Wasserstoff. Bei ca. 250° bilden sich hellbraune, korkähnliche Massen[254]), bei noch höheren Temperaturen konnten die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Styrol, Naphtalin und Reten nachgewiesen werden. Die umgekehrte Reaktion, die Spaltung der aromatischen Substanzen Benzol, Toluol und Anilin in Acetylen kann durch die Hitze des elektrischen Funkens[255]) oder bei tieferen Temperaturen durch Energiezuführung von außen (stille elektrische Entladung, ultraviolettes Licht) stattfinden.

Als ungesättigte Verbindung vermag das Acetylen leicht Wasserstoff und andere Molekülarten anzulagern. Die Reaktion mit H_2 wird durch Platinschwarz und nach der Methode von Sabatier und Senderens[256]) durch reduziertes Nickel katalysiert. Es bildet sich dabei Äthylen und Äthan. Außerdem finden bei dieser Reduktion gleichzeitig Polymerisationen statt, und zwar werden, je nach den Reduktionsbedingungen Produkte erhalten, welche in gewisser Weise den natürlichen Petroleumarten ähneln. Bei gewöhnlicher Temperatur ähnelte das Reaktionsprodukt dem amerikanischen und kaukasischen Petroleum, über 300° dem galizischen. Eine hierauf begründete Hypothese der Entstehung der natürlichen Petroleum- und Naphtaquellen scheint jedoch noch nicht ausreichend begründet zu sein.

Mit den Halogenen vereinigt sich Acetylen zu Halogeniden der Äthylen- und Äthanreihe, und zwar nimmt die Heftigkeit der Reaktion vom Chlor zum Jod ab. Die Reaktion mit Chlor ist sehr lichtempfindlich, findet bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht statt und verläuft bei Verwendung völlig reinen und luftfreien Acetylens im Lichte ruhig. Bei Anwesenheit geringer Mengen Verunreinigungen findet bei der Bestrahlung Verpuffung statt. Nach Römer[257]) verliert Acetylengas, das einen Tag für sich allein belichtet war, die Fähigkeit, sich später mit Chlor unter Explosion zu vereinigen. Während bei der direkten Vereinigung Gemenge des Acetylendichlorids $C_2H_2Cl_2$ und des Acetylentetrachlorids $C_2H_2Cl_4$ entstehen, kann man durch Verwendung von Antimonchlorid, $SbCl_5$, das als Chlorüberträger dient und das mit dem Acetylen eine kristallisierende Verbindung $C_2H_2 \cdot SbCl_5$ gibt, die Reaktion glatt leiten. Bei der Destillation der Verbindung für sich entsteht $CHCl:CHCl$, bei Gegenwart von überschüssigem $SbCl_5$ dagegen $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$[258]) (vgl. S. 116).

Mit Brom entsteht in der Kälte das Tetrabromid C_2H_2Br, in der Wärme wird daneben ein Hexabromtetramethylen $C_4H_2Br_6$ gebildet[259]. Die Vereinigung von Acetylen mit Chlor und Jod findet unter Chemilumineszenz statt (Trautz[259a]).

Bei der Einwirkung von Acetylen auf mit Alkohol befeuchtetes Jod entsteht Dijodäthylen, CHJ = CHJ, das in zwei stereoisomeren Formen vorkommt. Bei Gegenwart von Natriumhypojodits entsteht das giftige Dijodacetylen $CJ_2:C$ (vgl. dieses und die Bemerkungen bei der Besprechung des zweiwertigen Kohlenstoffs[260, 261]).

Acetylen verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu monosubstituierten Äthylen- und unsymmetrischen Dihalogenäthanderivaten. So entsteht bei der langsamen Absorption des Acetylens durch Jodwasserstoff Jodäthylen, $C_2H_2:CHJ$, und Äthylidenjodid, $CH_3 \cdot CHJ_2$.

Wasser wird von Acetylen unter Bildung von Acetaldehyd angelagert: $CH \equiv CH + H_2O = CH_3 \cdot COH$. Die Reaktion wird durch Schwefelsäure eingeleitet. So absorbiert konz. H_2SO_4 Acetylen langsam, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonsäure. Destilliert man die Lösung alsdann mit Wasser, so entsteht Acetaldehyd und in geringer Menge Crotonaldehyd (Zeisel[262]). Bei Einwirkung von rauchender H_2SO_4 entstehen Acetaldehydsulfonsäuren[262, 263, 264]. Leitet man Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Volum H_2SO_4 und 7 Vol. H_2O, so bildet sich kontinuierlich Acetaldehyd, besonders bei Gegenwart von etwas Quecksilberoxyd[265]. Auch ohne die Gegenwart von Säuren entsteht bei hohen Temperaturen aus Acetylen und Wasser Aldehyd, wenn man das Gas zunächst bei gewöhnlicher Temperatur durch gereinigte Holzkohle absorbieren läßt. Bei 325° bildet sich dann mit Wasser etwas Paraldehyd[266]. Auch an hoch erhitzten porösen Tonzellen findet in feuchtem Acetylen diese Reaktion statt[267].

Verbrennung des Acetylens. Die Hauptverwendung des Acetylens in der Technik ist durch die große Leuchtkraft seiner Flamme bedingt. Wenn das Gas, aus einem weiten Rohr austretend, entzündet wird, so verbrennt es mit großer, stark rußender Flamme. Die Brenneröffnungen bedecken sich mit Kohle. Man kann jedoch die große Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung des Gases frei wird, durch geeignete Brenner zur Erzeugung einer äußerst intensiv leuchtenden Flamme nutzbar machen. Dieselben sind so konstruiert, daß mehrere Gasstrahlen mit großer Geschwindigkeit aus engen Brenneröffnungen gegeneinander strömen und sich bei der Vereinigung hemmen. An dieser Stelle entsteht bei der Entzündung eine breite ruhige Flamme des in ausreichender Weise mit Luft gemichten Gases, welche durch die starke Strömungsgeschwindigkeit nicht nach der Brenneröffnung zurückschlagen kann, die dadurch nicht durch Kohleabscheidung verstopft wird. Bei nicht zu schnellem Gasstrom entstehen so zwei durch einen dunklen Raum getrennte Flammen. Über die intensiv gelblichweiße Acetylenflamme wurden verschiedene Untersuchungen angestellt. Violle empfiehlt sie als Normalflamme zu photometrischen Messungen[268], wenn man sie in breiter Flamme brennen läßt und durch geeignete Metallschirme abblendet. Wilderman beschreibt einen Acetylenbrenner, der eine sehr konstante Lichtquelle von sehr großer Intensität (bis 250 Kerzen) darstellt[269]. Nach Nichols[270] ist unter sonst gleichen Bedingungen die Lichtstärke eine andere, wenn das Carbid mit viel oder wenig Wasser zersetzt wurde. Bei einem Gemisch von Wasserstoff mit Acetylen steigt die Leuchtkraft mit dem

Acetylengehalt. Die Flamme dieses Mischgases ist weißer als die reine Acetylenflamme. Das Spektrum ähnelt dem des glühenden Platins. An Strahlen kleinerer Wellenlänge als das Na-Licht ist die Acetylenflamme reicher als die gewöhnliche Gasflamme, und ärmer als der Kohlebogen. Bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff wird der brechbarere Teil des Spektrums intensiver als in Luft. Die Temperatur der Acetylenflamme in ihrem hellsten Teil (mit dem Thermoelement gemessen) ist ca. 1900°, während die der Leuchtgasflamme 1790° und der Kerzenflamme 1670° beträgt. Stewart[271]) untersuchte das Spektrum genauer und fand aus den Strahlungsgesetzen nach Lummer und Pringsheim die Flammentemperaturen von 2800° C (Zylinderflamme) und 2900° C (flache Flamme), die um ca. 1000° höher, als die thermoelektrischen Messungen. Die Flamme wird bei Luft- oder Sauerstoffüberschuß bedeutend heißer. Man kann so in Gebläsen die höchsten Temperaturen erzeugen. Haber[271a]) konnte durch chemische Temperaturbestimmung (vgl. p. 110) bei Acetylen-Sauerstoffflammen Temperaturen bis 2700° messen. Nach Kuchel[271b]) kann die große bei der Verbrennung auftretende Hitze zur autogenen Schweißung verwendet werden, wenn man das Acetylen in Aceton löst und in porösen Materialien aufsaugt. Nach Le Chatelier[272]) findet die Verbrennung eines Luft-Acetylengemenges, das weniger als 7,74 Proz. C_2H_2 enthält, vollständig zu CO_2 und H_2O mit gelblicher schwach leuchtender Flamme statt. Zwischen 7,74 und 17,37 Proz. ist die Flamme bläulich mit einer schwachen gelblichen Aureole. Unter den Verbrennungsprodukten befinden sich H_2 und CO. Bei noch größerem Acetylengehalt ist die Verbrennung unvollständig und es findet sich unverbrannter Kohlenstoff und Acetylen vor. Die unteren und oberen Brennbarkeitsgrenzen liegen bei 2,8 und 93 Proz. C_2H_2 Sauerstoff, und bei 2,8 und 65 Proz. in Luft. Die bei der Verbrennung in geschlossenen Gefäßen auftretenden Verbrennungstemperaturen berechnen sich (in C_2H_2-Luftgemengen) bei 7,74 Proz. C_2H_2 zu 2420°, bei 12,2 Proz. zu 2260° und bei 17,37 Proz. zu 2100°. Die Intensität der Acetylengasflamme ist bei gleichem Gasverbrauch 20mal größer als eine Gasflamme und 6mal größer als Gasglühlicht. Den Wirkungsgrad der Acetylenflamme in Vergleich mit anderen Lichtquellen berechnete Nichols[273])

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{Lichtliefernde Energie der Flamme}}{\text{Gesamtstrahlungsenergie}}$$

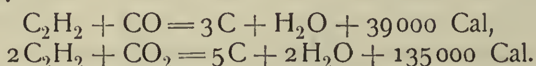
Lichtquelle	Wirkungsgrad	Beobachter
Walratkerze	0,021	Thomsen
Paraffinkerze	0,0153	Rogers
Moderateurlampe . . .	0,026	Thomsen
Leuchtgas	0,0197	„
„	0,024	Langley
„ (Fledermaus) .	0,128	Rogers
„ (Argand) . .	0,161	„
„ (Auerbrenner)	0,02—0,07	Stebbins
Kalklicht (alt)	0,084	Nichols u. Cretore
„ (neu)	0,14	„ „
Acetylen	0,105	Stewart u. Hoxie
Kohlebogen	0,104	Tyndall
Magnesiumlicht	0,125	Rogers
Geißlerröhre	0,32	Staub

Nach dieser Tabelle wird die Lichtausbeute der Acetylenflamme mit 10,5% nur noch vom Magnesiumlicht und der Geißlerröhre übertroffen. Der in

Licht verwandelbare Anteil der gesamten Energiemenge, die bei der Verbrennung entwickelt wird, beträgt 2,36 Proz.[273]).

Die Entzündungstemperatur explosiver Acetylen-Luftgemenge liegt nach V. Meyer und Münch[274]) bei ca. 510°. Bei der Explosion mit dem gleichen Volum Sauerstoff entsteht Kohlenoxyd und Wasserstoff: $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$. Der Überschuß an Acetylen zerfällt in Kohlenstoff und Wasserstoff bis auf einen geringen Rest von ca. 1 Proz. C_2H_2, der vielleicht der Gleichgewichtskonzentration bei der Verbrennungstemperatur entspricht[275]). Die Explosion beginnt bei 350°. Verminderung des Anfangsdruckes und Erhöhung des Sauerstoffüberschusses erhöht die Explosionstemperatur. Die langsame Verbrennung eines explosiven Gemisches beginnt bei 250°. Dabei konnten Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen werden, so daß nach der Ansicht von Bone und Andrew[276]) sich intermediär ein hypothetisches Dioxyacetylen bildet.

Die Reduktionsenergie des Acetylens und der Carbide ist sehr groß. Kohlenoxyd und Kohle mit Acetylen in einem Gefäß entzündet, gibt Kohlenstoff und Wasser:



$$C_2H_2 + CO = 3C + H_2O + 39000 \text{ Cal},$$
$$2C_2H_2 + CO_2 = 5C + 2H_2O + 135000 \text{ Cal}.$$

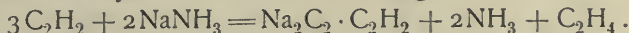
Wenn man die Nernstsche Theorie auf das Gleichgewicht dieser Reaktionen anwendet, ergibt sich, daß die erste Reaktion schon bei ca. 800° in deutlichem Maße reversibel ist, während die zweite noch bei über 2000° praktisch vollständig von links nach rechts verläuft. Ganz im Einklang damit hat Frank[277]) beobachtet, daß bei der Explosion eines Gemisches von Kohlenoxyd und Acetylen der Kohlenstoff dieser Gase nur zu $^5/_6$ als feste Kohle abgeschieden wird, während dies bei Acetylen mit Kohlensäure quantitativ geschieht. Bei dieser Reaktion scheidet sich die Kohle in Form von Ruß in einer sehr schweren Form (spez. Gew. = ca. 2) ab, welche den elektrischen Strom gut leitet. Acetylen vermag als Gas und in Lösung als ein sehr starkes Reduktionsmittel zu wirken. Dieselbe Eigenschaft haben auch die Carbide, welche bei geeigneten Temperaturen die Metalloxyde zu zerzetzen vermögen. Kohlenoxyd und Kohlensäure werden unter 1600° zu graphitischer Kohle reduziert[277]). (Näheres vgl. beim „Calcium".)

Mit den erwähnten Eigenschaften steht es im Zusammenhang, daß Acetylen von Oxydationsmitteln in wäßriger Lösung fast momentan oxydiert wird; mit Permanganat geht es in Oxalsäure und Kohlensäure über[278]). So wirkt Acetylen bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen als anodischer Depolarisator. Coehn[279]) beobachtete, daß der Sauerstoffknickpunkt in Kalilauge bei 1,67 Volt durch Einleiten von Acetylengas auf 1,21 Volt herabgedrückt wurde. Bei der elektrochemischen Oxydation entstand dabei in alkalischer Lösung quantitativ Ameisensäure, in schwefelsaurer (wohl nach primärer Aldehydbildung) Essigsäure. Neben der elektrochemischen Oxydation findet nach Billiter[280]) eine Reduktion des C_2H_2 zu Äthylen und Äthan statt, die sich durch geeignete Versuchsbedingungen an der Kathode in beliebiger Weise leiten läßt.

Das Acetylen kann nach Bredig und Usoff in wäßriger Lösung als eine schwache Säure aufgefaßt werden, dessen Anion das schwach elektroaffine C_2''-Ion ist. Jones und Allen[281]) haben die Leitfähigkeit der gesättigten Acetylenlösungen bestimmt und bei 0° und dem Vol. v die molekulare Leitfähigkeit Λ gefunden:

v =	417	833	1111	2502 Liter
Λ =	29	41	50	$70 \cdot 10^{-3}$

Carbide. Die Carbide wären dann als Salze der Acetylensäure aufzufassen und das Gas müßte in OH-ionhaltigen Lösungen leichter löslich sein, als in Wasser. Billiter[282]) fand dies nicht sicher bestätigt; die Alkalisalze müssen demnach in Lösung außerordentlich stark hydrolysiert sein. Nach einer Überschlagsrechnung hat Acetylen nur $^1/_{4000}$ der Acidität einer CO_2-Lösung. Die Salze einer so schwachen Säure, welche auf anderem Wege erhalten sind, müssen dann durch die Ionen des Wassers zersetzt werden. Die gebräuchliche Darstellung des Acetylens aus Calciumcarbid ist eine solche Hydrolyse. $C_2Ca + H_2O = CaO + C_2H_2$. Außer der schon beim Kohlenstoff besprochenen Darstellungsmethode der Carbide aus den Oxyden und Kohle durch Zusammenschmelzen im elektrischen Ofen ist die Darstellung der Carbide der Alkalimetalle zu nennen, welche durch Einleiten von Acetylen in Lösungen ihrer Ammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak möglich ist (Moissan[283])). Bei der Reaktion wird Wasserstoff frei, welcher einen Teil des Acetylens zu Äthylen zu reduzieren vermag.



$$3\,C_2H_2 + 2\,NaNH_3 = Na_2C_2 \cdot C_2H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4\,.$$

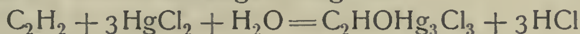
Werden die Alkalicarbidacetylenverbindungen im Vakuum rasch erhitzt, so zerfallen sie glatt in das Carbid und Acetylen. Es konnten so die Carbide aller Alkalimetalle dargestellt werden. Beim Überleiten von Ammoniak mit Wasserstoff über glühende Kohlen entsteht Ammoniumcarbid[284]). Außerdem entstehen die Carbide der Alkali- und Erdalkalimetalle bei der Reaktion der entsprechenden Cyanide mit metallischem Magnesium bei Rotglut (Eidmann[285])).



$$Ba(CN)_2 + 3\,Mg = BaC_2 + Mg_3N_2\,.$$

Beim Einleiten von Acetylen in Metallsalzlösungen liefern unlösliche Niederschläge in saurer Lösung: Gold- und Osmiumsalze (metallisch), Palladium-, Silber- und Quecksilbersalze (als Carbide), in ammoniakalischer Lösung die Salze des Silbers und Kupfers. Letztere fallen als sehr explosive Niederschläge. Keine Fällungen geben die Salze des Thallium, Cadmium, Platin, Iridium, Rhodium und in alkalischer Lösung Blei[250]). Vgl. auch Erdmann[285a]), Makowka[285b]).

Bei Einwirkung von Acetylen auf Lösungen von Mercurichlorid spielen sich kompliziertere Vorgänge ab. Nach Kutscheroff[286]) wird dabei das Gas zu Aldehyden oxydiert. Es entstehen dabei quecksilberhaltige Zwischenprodukte, deren Konstitution von Hofmann[287]) und von Biltz und Mumm[288]) untersucht wurde. Die Reaktionsgleichung ist:



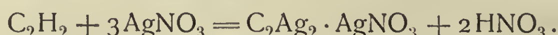
$$C_2H_2 + 3\,HgCl_2 + H_2O = C_2HOHg_3Cl_3 + 3\,HCl$$

und das quecksilberorganische Produkt hat die Konstitution eines Trichlormercuriacetaldehyds, $(ClHg)_3C—COH$. Der weiße unlösliche Niederschlag gibt mit konz. Chlorwasserstoffsäure Aldehyd und zersetzt sich beim Erhitzen in Mercurichlorid und einen kohligen Rückstand.

Mit alkalichloridhaltigen Kupferchlorürlösungen gibt Acetylen acetylenhaltige amorphe purpurfarbene und kristallinische farblose und gelbe Niederschläge, die die Zusammensetzungen $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot CuO$, $C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2KCl$ und $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$ haben[289, 290]).

Physiologische Wirkungen. Reines Acetylen ist nur schwach giftig. Selbst in größeren Mengen eingeatmet, bringt es nur Betäubungserscheinungen hervor. Von Blut wird es in reichlichem Maße absorbiert, bildet mit dem Hämoglobin aber nur eine lockere Verbindung, die beim Durchlüften und im Vakuum leicht dissoziiert.

Analyse. Der empfindlichste Nachweis des Acetylens ist die Entstehung eines roten Niederschlags mit Cuprosalzlösungen. Die Lösung stellt man sich nach Ilosvay und Ilosva[291]) am besten so dar, daß man 1 g Cuprinitrat in einem 50 ccm-Kolben in wenig Wasser löst, 4 ccm ca. 20 Proz. Ammoniak und dann 3 g Hydroxylaminchlorhydrat zusetzt. Nach dem Umschütteln füllt man sofort mit Wasser auf. Acetylenhaltige Gase bringen beim Überleiten über das Reagens und nachherigem Umschütteln einen schönen purpurroten Niederschlag hervor. Die Lösung ist bei Gegenwart von etwas Kupferdraht lange mit langsam abnehmender Empfindlichkeit haltbar. Der Niederschlag, den Acetylen in ammoniakalischer Silberlösung gibt, kann dazu benutzt werden, Acetylen von Äthylen quantitativ zu trennen[292]). Zur quantitativen Bestimmung des Kupferniederschlags löst man ihn in Säuren und fällt alsdann das Kupfer als Schwefelkupfer, das man nach bekannten Methoden bestimmt. Nach Chevastelon[293]) reagiert Acetylen mit neutralen Silbernitratlösungen nach der Gleichung:



$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = C_2Ag_2 \cdot AgNO_3 + 2\,HNO_3 .$$

Die Menge der frei gemachten Salpetersäure kann dann titrimetrisch bestimmt werden.

Verwendung. Das Nähere darüber ist schon bei der Besprechung des Calciumcarbids gesagt worden.

Über die Stabilität von Kohlenwasserstoffen. Die Frage, ob sich unter bestimmten Bedingungen eine Verbindung aus Kohlenstoff und Wasserstoff bilden kann, oder ob dieselbe sich in einem instabilen Zustand befindet, ist von wissenschaftlichem und in vielen Fällen auch von erheblichem technischen Interesse. Es ist nun durch das von Nernst[294]) aufgestellte neue Wärmetheorem in einigen Fällen möglich, eine ziemlich weitgehende Kenntnis dieser Verhältnisse zu erlangen. Unter Benutzung der Bildungswärme einer Verbindung, welche speziell bei den Kohlenwasserstoffen durch die Verbrennungswärmen gut bekannt ist, der spezifischen Wärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer und der aus Dampfdruckmessungen leicht bestimmbaren „chemischen Konstanten" derselben kann man die Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion berechnen. Dadurch ist auch die freie Bildungsenergie der Verbindung gegeben. Die Nernstsche Theorie umfaßt nur die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion, welche sich bei Gegenwart eines idealen Katalysators einstellen würden. Da aber gerade die Kohlenstoffverbindungen durch eine außerordentliche Reaktionsträgheit ausgezeichnet sind, so ist natürlich nicht vorauszusehen, welche Verbindungen sich nun tatsächlich bilden, da bei der sehr großen Anzahl von organischen Verbindungen, welche sich mit Abnahme der freien Energie zwischen den Ausgangskörpern und dem wirklich stabilen Endprodukt bilden können, nach der Ostwaldschen Stufenregel die Reaktion wahrscheinlich bei einer dieser Zwischenstoffe stehen bleiben wird. Bei niederen Temperaturen und bei Abwesenheit von Katalysatoren kann man daher mit Substanzen rechnen, welche theoretisch eigentlich keine Existenzberechtigung haben. Bei hohen Temperaturen dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Gegenwart des trägen Kohlenstoffs meist so groß, daß sich das unter den obwaltenden Bedingungen stabilste System auch wirklich bildet.

Im folgenden sollen unter den von Nernst angegebenen Bedingungen nur die vereinfachten Formeln Anwendung finden, da es hier im wesentlichen

nur darauf ankommt, welche Verbindung sich in hervorragendem Maße bildet. Die Berechnungen wurden teils von Nernst, teils von v. Wartenberg[295]) durchgeführt.

Es sei zunächst die Frage erörtert, welcher Kohlenwasserstoff sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur $T = 300^0$ bildet. Wenn x die Anzahl der Kohlenstoffatome, y die Anzahl der Wasserstoffatome in der Verbindung und q die Bildungswärme in Kalorien angibt, ist:

$$C_x H_y = xC + \frac{y}{2} H_2 \mp q. \qquad (1)$$

Nach der Nernstschen Beziehung gilt unter der vereinfachenden Annahme, daß alle chemischen Konstanten $= 3$ sind, der Ausdruck:

$$\log K = \log \frac{(C_x H_y)}{(H_2)^{y/2}} = \frac{\pm q}{4{,}57\, T} - \left(\frac{y}{2} - 1\right)^{*)} 1{,}75 \log T - \left(\frac{y}{2} - 1\right) \cdot 3. \qquad (2)$$

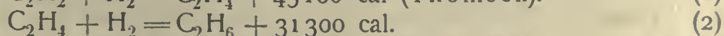
In der folgenden Tabelle ist der Zahlenwert für log K bei Zimmertemperatur $T = 300^0$ für einige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit den Bildungswärmen nach Berthelot und den Zahlenwerten für das erste Glied der rechten Seite von (2) und für das negative Glied des Ausdrucks zusammengestellt:

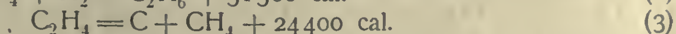
Kohlen-wasserstoff	q	$\left(\frac{y}{2} - 1\right)$	1. Glied	2. Glied	log K
CH_4	+18 900	1	+13,8	− 7,3	+6,5
C_2H_6	+23 300	2	+17,0	−14,7	+2,3
C_3H_8	+30 500	3	+22,3	−22,0	+0,3
C_4H_{10}	+35 000	4	+25,5	−29,3	−3,8

Es ist ersichtlich, daß beim Fortsetzen der Reihe das + Glied langsam weiter wächst, das — Glied dagegen stets um dieselbe Differenz 7,3 zunehmen würde, so daß log K immer stärker negativ wird. Bei allen anderen Kohlenwasserstoffen, den ungesättigten und zyklischen, welche bei gleicher Wasserstoffmenge entweder negative oder kleinere Bildungswärmen haben, wie die entsprechenden gesättigten Verbindungen, ist log K stets kleiner als der Wert beim Methan. Es geht hieraus also qualitativ hervor, daß bei gewöhnlicher Temperatur Methan bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle mit dem kleinsten Wasserstoffdruck im Gleichgewicht steht. Alle Kohlenwasserstoffverbindungen müssen sich demnach bei Sauerstoffabschluß in Methan und Kohlenstoff umwandeln. Es steht dies mit der Bildung immer kohlenstoffreicherer Kohlen in geologischen Zeiträumen und mit dem natürlichen Vorkommen des Gruben- und Sumpfgases in Einklang. Bone und Howard[157a]) fanden experimentell ähnliches.

Bei höheren Temperaturen stellen sich die wahren Gleichgewichtszustände ein. Als einfaches Beispiel sei hier die für die Leuchtgasdarstellung wichtige Beziehung des Äthylens zu anderen Kohlenwasserstoffen angeführt. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind:


$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 + 45\,100 \text{ cal (Thomsen).} \qquad (1)$$


$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 31\,300 \text{ cal.} \qquad (2)$$


$$C_2H_4 = C + CH_4 + 24\,400 \text{ cal.} \qquad (3)$$

*) Die Kohlenwasserstoffe sind in diesem Fall als gasförmig angenommen.

Um die Nernstsche Beziehung hierauf anzuwenden, ist die Kenntnis der „chemischen Konstanten“ der Reaktionsteilnehmer nötig. Dieselben sind nach der Formel (16) und (29) der zitierten Abhandlung

$$c = 1{,}1 \cdot \frac{\log \frac{\pi}{p}}{\frac{\tau}{T} - 1}$$

leicht aus den Dampfdruckkurven und den kritischen Daten der einzelnen Substanzen zu berechnen. Man erhält so:

Wasserstoff	C = 2,2
Methan	2,5
Äthan	2,5
Äthylen	2,8
Acetylen	3,2
Benzol	3,1

Die Gleichgewichtsbedingungen nehmen dann folgende Formen an:

$$\log \frac{[C_2H_2]\,[H_2]}{[C_2H_4]} = -\frac{45100}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + 3{,}2 + 2{,}2 - 2{,}8 \qquad (1a)$$

$$= -\frac{9870}{T} + 1{,}75 \log T + 2{,}6\,.$$

Bei heller Rotglut (900 ⁰ C) hat K den Wert ca. 0,4, d. h. Äthylen ist schon zu einem erheblichen Teil in Acetylen und Wasserstoff zerfallen. Es ist dies mit dem Vorkommen des letzteren Gases im Leuchtgas in Einklang. Zu ähnlichen Resultaten gebrauchten Bone und Howard[152a])

$$\log \frac{[C_2H_4]\,[H_2]}{[C_2H_6]} = -\frac{31300}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8 + 2{,}2 - 2{,}5 \qquad (2a)$$

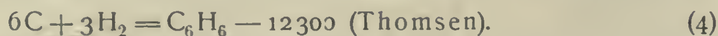
$$= -\frac{6850}{T} + 1{,}75 \log T + 2{,}5\,.$$

Während bei gewöhnlicher Temperatur $K = 10^{-16}$ ist, das Gleichgewicht also vollständig auf der Äthanseite liegt, ist bei 600^0 C K = 0,6, d. h. bei beginnender Rotglut ist der gesättigte Kohlenwasserstoff schon zu einem sehr erheblichen Teil in Äthylen und Wasserstoff zersetzt. Äthylen kann aber nach Gleichung (3a) weiter zerfallen:

$$\log \frac{[C_2H_4]}{[CH_4]} = -\frac{24400}{4{,}57\,T} + 2{,}8 - 2{,}5 = -\frac{5340}{T} + 0{,}3\,. \qquad (3a)$$

Es geht hieraus hervor, daß bis zu sehr hohen Temperaturen log K negativ ist, das Gleichgewicht also stets fast vollständig auf der Methanseite bleibt. Es kommt demnach bei der Leuchtgasfabrikation nur auf die Geschwindigkeit des Gasstromes an, um möglichst viel des wertvollen Äthylens vor der Zersetzung in Methan und Retortenkohle zu bewahren. In der Flamme zerfällt durch die Hitze der Verbrennung das Äthylen in Methan und Kohlenstoff, welch letzterer ins Glühen gerät. Das Entleuchten der Leuchtgasflamme beim Durchleiten durch erhitzte Röhren, in denen sich der Kohlenstoff absetzt, ist durch diese Überlegungen gleichfalls verständlich.

Die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Benzol und Acetylen aus den Komponenten sind:



$$6C + 3H_2 = C_6H_6 - 12300 \text{ (Thomsen).} \quad (4)$$



$$2C + H_2 = C_2H_2 - 53000 \text{ (Mittel aus versch. Beob.).} \quad (5)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen erhalten dann die Form:

$$\log \frac{[H_2]^3}{[C_6H_6]} = \frac{2690}{T} + 3{,}5 \log T + 3{,}5 , \quad (4a)$$

$$\log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = \frac{11600}{T} - 1 . \quad (5a)$$

Aus (4a) geht hervor, daß $\log K$ von den tiefsten bis zu den höchsten Temperaturen stets eine große positive Zahl ist.

Der Gleichgewichtspartialdruck des Benzols ist stets praktisch $= 0$, und es besitzt neben Kohlenstoff und Wasserstoff „keine merkliche Existenzberechtigung“ (Nernst). Aus (5a) ersieht man, daß erst bei den sehr hohen Temperaturen des elektrischen Flammenbogens $K = 1000$ werden kann; es entspricht dies einem Gleichgewichtsdruck des Acetylens von 0,1 Proz. Durch Kombination von (4a) und (5a) erhält man eine Beziehung zwischen Benzol und Acetylen

$$\log \frac{[C_6H_6]}{[C_2H_2]^3} = \frac{32110}{T} - 3{,}5 \log T - 6{,}5 ,$$

aus welcher hervorgeht, daß außer bei extrem hohen Temperaturen Acetylen sich zu Benzol polymerisieren kann, eine Folgerung, die durch die Erfahrung bestätigt wird.

Bei genauerer Kenntnis der thermischen Daten der organischen Verbindungen wird es leicht möglich sein, auf dem angegebenen Wege neue Einblicke in die bis jetzt noch völlig dunklen Gebiete der Energieumwandlung in der organischen Chemie zu werfen, eine Perspektive, die besonders im Hinblick auf die biologisch-chemischen Vorgänge von großer Bedeutung ist.

Leuchtgas. Bei der trockenen Destillation von Steinkohlen erhält man verschiedene flüssige und gasförmige Produkte. Die letzteren, welche ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen darstellen, werden gewöhnlich unter dem Namen Leuchtgas zusammengefaßt.

Gleichzeitig entstehen eine große Anzahl weniger flüchtiger Anteile, welche sich bei Kühlung in Vorlagen kondensieren. Es ist dies der Steinkohlenteer und das Gaswasser. Der Steinkohlenteer ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten, unter denen besonders die aromatischen Verbindungen vorherrschen. Er ist als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Benzol, Naphtalin, Phenol und einer großen Anzahl von Verbindungen für die chemische Industrie der organischen Substanzen, unter denen besonders die Teerfarbstoffe zu nennen sind, von großer Bedeutung. Neben dem Steinkohlenteer kondensiert sich bei der Destillation der Steinkohlen das Gaswasser, welches im wesentlichen als eine wäßrige Lösung von Ammoniumcarbonat und anderen Ammoniumsalzen zu betrachten ist. Man kann daraus bei der Destillation mit Kalk das Ammoniak gewinnen. Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist je nach den verwendeten Kohlen und nach den Bedingungen bei seiner Darstellung eine verschiedene.

Wie schon erwähnt (S. 58), ist die Steinkohle nicht als ein einheitlicher Körper aufzufassen, sondern als Gemisch vieler komplizierter kohlenstoff-

reicher Substanzen, welche im Laufe der Zeiten aus den kohlenstoffärmeren Pflanzenresten entstanden sind. Sie ist ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Zersetzung aller kohlenstoff-, sauerstoff-, wasserstoffhaltiger Substanzen zu den schließlichen Endprodukten: Kohlenstoff, Methan, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Wasser (vgl. S. 96 ff.). Die weitere Zersetzung wird durch die Hitze bei der trockenen Destillation der Steinkohlen beschleunigt und sie besteht im wesentlichen in einem Zerfall in einen kohlenstoffarmen und einen kohlenstoffreichen Anteil, welcher uns in den Retorten als Koks und Retortenkohle entgegentritt, die als nahezu reiner Kohlenstoff aufzufassen sind. Die Gase würden bei einer Zersetzung bei niedriger Temperatur in bestimmten Verhältnissen entstehen. Bei den hohen Temperaturen, bei denen die Destillation ausgeführt wird, verschieben sich die Gleichgewichtsverhältnisse, und zwar werden mit steigender Temperatur die Gase Wasserstoff und Kohlendioxyd in immer mehr vorwiegender Menge auftreten. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Leuchtgases, welches aus einer Tonne englischer Kohlen bereitet wurde, änderte sich demnach auch in diesem Sinne mit der Temperatur:

Temperatur	Dunkelrotglut	Hellrotglut	Hellorange-rotglut
Gasvolum	234 cbm	275 cbm	340 cbm
Leuchtkraft für gleiches Volum . . .	20,5 Kerzen	17,8 K.	15,6 K.
Wasserstoff	38,1	43,8	48,0 Vol.-Proz.
Methan	42,7	34,5	30,7 „
Kohlenoxyd	8,7	12,5	14,0 „
Schwere Kohlenwasserstoffe	7,6	5,8	4,5 „
Stickstoff	2,9	3,4	2,8 „

Bei der Untersuchung der Gaszusammensetzung in verschiedenen Stadien der Destillation trifft man auf ähnliche Verhältnisse. Eine Saarkohle, welche 77,2 Proz. C; 5,0 Proz. H; 9,3 Proz. O; 2,0 Proz. H_2O und 6,5 Proz. Asche enthielt, gab bei der Destillation 17,7 Gewichtsprozente oder 303 cbm Gas. Die Zusammensetzung war in drei verschiedenen Stadien der Destillation nach der Reinigung:

Stadium	H	CH_4	CO	Schw. K.	CO_2	Rest
I	28,3	46,6	9,4	9,4	4,0	2,3 Vol.-Proz.
II	49,0	31,7	8,1	4,3	2,0	4,9 „
III	55,3	27,2	8,8	1,7	1,8	5,2 „

Diese Veränderung der Zusammensetzung mit der Dauer der Erhitzung hat seinen Grund darin, daß bei der Zersetzung der Steinkohlen nicht definitive Gleichgewichtszustände erreicht werden, sondern daß sich metastabile Zwischenprodukte bilden, zu denen vor allen Dingen die schweren Kohlenwasserstoffe, Acetylen und Äthylen gehören, die am Schluß der Destillation fast völlig aus dem Gase verschwinden. Hierzu ist jedoch bei hoher Temperatur auch das Methan zu rechnen, wie aus der Verminderung seiner Menge und aus der Vermehrung des Wasserstoffs hervorgeht. Es spielen also bei der Bereitung des Leuchtgases in hervorragender Weise Geschwindigkeitsphänomene eine Rolle, welche in der Leuchtgastechnik empirisch wohl bekannt sind und zur Darstellung eines für bestimmte Zwecke geeigneten Gases be-

rücksichtigt werden müssen. Die Hauptbestandteile eines guten Leuchtgases sind nach der Entfernung der geringen Mengen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff:

Wasserstoff . .	49 Vol.-Proz.	Schw. Kohlenw. .	4 Vol.-Proz.
Methan	34 „	Kohlendioxyd . . .	1 „
Kohlenoxyd . .	8 „	Stickstoff	4 „
			100 Vol.-Proz.

Die Gesamtausbeute aus 1 t schlesischer Kohlen betrug in den Berliner städtischen Gasanstalten im Jahre 1900/1901: 156 kg = 287 cbm Gas (spez. Gew. 0,42); 685 kg Koks; 50 kg Steinkohlenteer; 80 kg Gaswasser; 29 kg Verluste.

Die moderne Darstellung des Leuchtgases geschieht durch Destillation der Kohlen in zylindrischen Schamotteretorten, die zu 5—9 Stück in einem gemeinsamen Ofen eingemauert sind. Zum Heizen dient Luftgas oder Mischgas, welches in einem neben oder unter dem Retortenofen befindlichen Gaserzeuger aus einem Teile des gewonnenen Koks hergestellt wird. Diese Art der Feuerung verbraucht erheblich weniger Brennstoff als die alte Rostfeuerung. Man destilliert bei beginnender Weißglut, bei 1200—1400°, da bei niederer Temperatur die Kohlen nur unvollständig entgast werden. Um die schweren Kohlenwasserstoffe möglichst zu gewinnen, werden die Gase aus den Retorten abgesaugt. Trotzdem findet an den Retortenwänden eine starke Abscheidung von Kohlenstoff aus den Gasen statt, welcher sich dicht als Retortenkohle (siehe diese, S. 62) absetzt und zum Teil staubförmig in die Vorlagen mit übergeht. Das zuletzt entweichende Gas ist fast reiner Wasserstoff. Stehende ganz dicht gefüllte Retorten haben sich gut bewährt, weil der innere Kohlenkern relativ lange kühl bleibt, das Gas kohlenstoffreicher entweicht und sowohl Teer als auch Gaswasser eine sehr brauchbare Zusammensetzung haben.

Aus den Retorten gelangt das Destillationsprodukt in Kühler oder Kondensatoren, in denen durch Luft oder Wasserkühlung der Teer kondensiert wird. In den darauf folgenden Wäschern oder Skrubbern wird durch Einspritzen von Wasser beim Überstreichen über Koksstücke das Ammoniak, Kohlendioxyd und etwas Schwefel-, Cyan- und Rhodanwasserstoff niedergeschlagen. Zur Entfernung der letzten Reste Teer, die in Gestalt feiner Tröpfchen in dem Gase schweben, wird dasselbe in den Teerscheidern durch feine Siebglocken geleitet, die in Wasser hängen.

An dieser Stelle des Gasweges befindet sich meistens ein Exhaustor, der die Bewegung des Gases durch die Waschapparate hindurch bewirkt und es gleichzeitig durch die Apparate zur trockenen Reinigung in die großen Gasbehälter drückt. Zur trockenen Reinigung dient Eisenhydroxyd, welches früher als Lamingsche Masse (mit überschüssigem Kalk versetzter Eisenvitriol), jetzt als natürlicher Raseneisenstein oder als Luxsche Masse (natronhaltige Bauxitrückstände) in eisernen Kästen auf übereinandergestellten Hürden zu dünnen Schichten ausgebreitet, verwendet wird. H_2S wird von Eisenhydroxyd leicht aufgenommen. Das gebildete Eisensulfid geht bei Gegenwart von Luftsauerstoff und Wasser wieder in Oxyd und Schwefel über, so daß die Masse häufig regeneriert werden kann. Blausäure und Ammoniak werden unter Bildung von Cyaniden und Rhodanverbindungen (Rhodanammonium) gebunden. Schwefelkohlenstoff wird durch die Reinigungsmasse nicht auf-

genommen. Dies geschieht durch gelöschten Kalk, mit dem er in Sulfocarbonat übergeht.

Die Aufsammlung des Leuchtgases geschieht in großen Sammelbehältern, Gasometern, großen aus Eisenblech genieteten Glocken, von 10000 bis 100000 cbm Inhalt, welche in Wasser schwimmen. Hinter dem Gasometer ist noch ein Druckregulator eingeschaltet, damit der Gasdruck in der Leitung, die aus Gußeisen, Blei, aber nicht aus Kupfer bestehen darf (S. 95), ein gleichmäßiger ist und an den Brennern ca. 20—30 mm Wassersäule beträgt. Die Menge des verbrauchten Gases wird am Verwendungsort durch Gasuhren gemessen. (Die hier angeführten technischen Angaben und die Analysen sind dem Lehrbuch der Technologie von Ost, 6. Aufl. 1907 entnommen, auf welches auch bezüglich der Einzelheiten verwiesen sei.)

Da das Leuchtgas kein einheitlicher Stoff ist und verschiedene Zusammensetzung haben kann, so sind keine physikalischen Konstanten für dasselbe anzugeben, sie lassen sich vielmehr aus den entsprechenden Daten für die Einzelbestandteile und dem analytischen Befund ermitteln. Die Dichte ist für gewöhnlich durch den Wasserstoffgehalt so gering, daß Leuchtgas zur Füllung von Luftballons häufig Verwendung findet. Der Heizwert des Gases läßt sich aus den Verbrennungswärmen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und den vorhandenen Kohlenwasserstoffen berechnen. Diese für die Wertbestimmung des Gases sehr wichtige Größe wird in speziell hierzu konstruierten Kalorimetern bestimmt.

An der Luft verbrennt Leuchtgas mit einer Flamme, die je nach den Bedingungen, unter denen sie brennt, verschiedene Temperaturen haben kann (vgl. „Flamme"). Mit Luft vermischt, bildet Leuchtgas ein explosives Gemenge, an dem naturgemäß wegen der leichten Zugänglichkeit des Materials die Erscheinungen der Explosionen sehr häufig studiert wurden. Die bei der Explosion auftretenden Druck- und Temperaturverhältnisse sind besonders im Hinblick auf die Verwendung in den Gasmotoren, in denen diese Reaktion zur Triebkraft verwendet wird, von Wichtigkeit.

Die explosiven Eigenschaften von Leuchtgas-Luft-Gemischen verändern sich mit ihrer Zusammensetzung. Sie wurden von v. Than[296]) qualitativ, von Mallard und Le Chatelier[297]) und von Michelson[298]) quantitativ durch Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion untersucht. Letzterer fand dabei, daß die Explosionsgeschwindigkeit ihr Maximum bei einem Gehalt von 18 Vol.-Proz. Leuchtgas erreicht hatte. Gasgemenge mit einem Gehalt von weniger als 5 Proz. und von mehr als 30 Proz. sind nicht mehr explosiv. Die Entzündung kann durch Temperaturerhöhung, durch Flammen und Funken oder durch eingeführte Katalysatoren bewirkt werden, an denen sich das explosive Gemisch unter starker Erwärmung verbindet. Solche Kontaktsubstanzen sind insbesondere fein verteilte Platinmetalle, die in Zündern für Leuchtgasflammen vielseitige Verwendung finden.

Die Nutzbarmachung der Energie der Verbrennung des gasförmigen Brennmaterials zur Gewinnung von mechanischer Arbeit gelingt in den sogenannten Verbrennungskraftmaschinen, deren thermodynamische Grundlage von E. Meyer[299]) und mit Berücksichtigung der Gesetze für das chemische Gleichgewicht von Nernst[300]) in übersichtlicher Weise zusammengestellt wurde. Das Prinzip aller derartiger Kraftmaschinen beruht darauf, daß die explosive Verbrennung des Gemenges von brennbaren Gasen und Luft im

Maschinenzylinder selbst vor sich geht, und daß die unter Abkühlung stattfindende Ausdehnung des nach der Explosion unter hohem Druck stehenden heißen Gases direkt zur Arbeitsleistung verwendet wird. Zu diesem Zweck wird mit der ersten Bewegung des Kolbens das explosive Gasgemenge in den Zylinderraum hereingesaugt, mit der Rückwärtsbewegung desselben wird es dann auf einen kleinen Raum komprimiert und darauf durch eine Zündung zur Explosion gebracht, wodurch der Kolben unter Arbeitsleistung vorwärts getrieben wird. Am Schluß wird das verbrannte Gas aus dem Zylinderraum durch den wieder zurückgehenden Kolben hinausgeblasen. Da unter den vier Takten, in denen das Arbeitsspiel vor sich geht, nur ein Arbeitstakt sich befindet, so ist die kontinuierliche Bewegung der Maschine nicht ohne ein Schwungrad möglich. Der Nutzeffekt der Maschine, der nach den Regeln der Thermodynamik aus der Temperatur des explodierten Gasgemenges, welche in direkter Beziehung zu seiner Verbrennungswärme und der spezifischen Wärme der einzelnen Bestandteile steht, und der Temperatur im Innern des Zylinders nach der Explosion zu berechnen ist, ergibt sich nun bei guten Gasmaschinen nach Abzug aller Verluste zu ca. 33 Proz. der bei der Verbrennung entwickelten Wärme. Es ist dies besonders für kleinere Maschinen ein bedeutender Fortschritt gegenüber der Wärmeausnutzung der Dampfmaschinen, der jedoch durch den erheblich billigeren Preis der Wärmeenergie aus Kohlen als aus Leuchtgas teilweise kompensiert wird. Erst durch die Verwendung billigerer gasförmiger Brennstoffe konnte die entschieden größere Ökonomie der Gasmotoren in angemessener Weise ausgenutzt werden. Es geschieht dies in modernen Betrieben durch das Sauggas, ein Gemenge von Wassergas und Generatorgas, welches durch die Kolbenbewegung des Motors selbst durch den Generator und die nötigen Reinigungsapparate hindurchgesaugt wird. Aus dem Sauggas kann man ca. 80 Proz. der in der Generatorkohle enthaltenen Verbrennungswärme wiedergewinnen, und da ein so eingerichteter Motor von 200 Pferden einen Nutzeffekt von 31,6 Proz. der Verbrennungswärme des Gases zeigte, so entsprach dies einer Verwertung von 25,3 Proz. der Wärme der Kohle zur Arbeitsleistung, ein um ca. 10 Proz. größerer Betrag als bei den besten Dampfmaschinen. Das Gichtgas der Hochöfen, welches früher zur Heizung von Dampfkesseln verwendet wurde, erlaubt nach der Konstruktion sehr großer Gichtgasmotoren bis zu 3000 PS eine ca. 3mal größere Ausnutzung der Wärmeenergie als früher. Auf die Verwendung flüssiger Brennstoffe in Verbrennungskraftmaschinen, deren Wirkungsweise nach ihrer Verdampfung stets auf dasselbe Prinzip herauskommt, und deren Konstruktion für diesen Fall durch den Dieselmotor in besonders glücklicher Weise gelöst ist, sei nur verwiesen.

Eine sehr interessante chemische Verwertung von Leuchtgas-Luft-Explosionen beschrieb Häusser[301]), welcher die bei der Verbrennung frei werdende Energie zur Oxydation des Stickstoffs zu Stickoxyd benutzte. Die Stickoxydbildung in komprimierten Gemischen entspricht nach ihm in guter Annäherung der Gleichgewichtsbedingung von Nernst[302]). Es ist so vielleicht ein Arbeitsverfahren möglich, um Salpetersäure als Nebenprodukt bei arbeitenden Verbrennungsmotoren zu gewinnen.

Die chemischen Eigenschaften des Leuchtgases sind natürlich durch seine Zusammensetzung bedingt. Über seine physiologischen Wirkungen sei nur gesagt, daß es nach den Beobachtungen von Ferchland und Vahlen[303]) viel giftiger ist, als seinem Kohlenoxydgehalt entspricht.

Die Analyse des Leuchtgases geschieht nach den Methoden der Gasanalyse, die für den speziellen Zweck ausgearbeitet worden sind. Einzelheiten hierüber sind in den Lehrbüchern der chemischen Technologie enthalten. Es sei nur erwähnt, daß die Bestimmungen des spezifischen Gewichts des Gases, dessen Kenntnis von Wichtigkeit ist, kontinuierlich durch Bestimmung des Auftriebs einer gasdurchströmten Glaskugel, welche an einer Zeigerwage auskalibriert ist, geschehen kann.

Flamme. Wenn eine chemische Reaktion zwischen gasförmigen Stoffen schnell unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, und wenn dieselbe mit einer Lichtemission verbunden ist, so nennt man die dabei auftretende Erscheinung eine Flamme. Die bei dieser Definition ausgesprochene Beschränkung, daß die reagierenden Stoffe gasförmig sind, ist wichtig, denn ein fester Körper, der unter starker Wärmeentwicklung mit einem andern Stoffe reagiert, kann ins Glühen geraten, eine Flammenerscheinung tritt dabei jedoch nicht auf. Beispiele für derartige Glüherscheinungen sind die Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd und die Vereinigung fein gepulverten Antimons mit Chlor zu Antimonpentachlorid. Beispiele für wahre Flammen sind die Verbrennung der gasförmigen Brennstoffe und die Vereinigung von Fluor mit Wasserstoff. Wenn scheinbar feste Stoffe mit Flamme verbrennen, so hat dies stets seinen Grund darin, daß sich intermediär gasförmige oder dampfförmige Produkte bilden, welche dann unter Flammenerscheinung reagieren. So entstehen die bei der Verbrennung der Kohle auftretenden blauen Flammen durch die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd. Die Verbrennung des Schwefels, Phosphors, Magnesiums entspricht der Reaktion zwischen Sauerstoff mit den entsprechenden Dämpfen, die durch die Reaktionswärme des einmal durch die Entzündung eingeleiteten Vorgangs stets nachgeliefert werden; in dem Dochte der Kerzen erfolgt die Gaserzeugung und Verbrennung gleichzeitig.

An dieser Stelle sollen nur die unter Flammenerscheinung stattfindenden Verbrennungen kohlenstoffhaltiger Brennmaterialen besprochen werden, weil dieser Vorgang der wichtigste ist, durch den die bei der Bildung von Kohlendioxyd frei werdende Energie zur Wärme und Lichterzeugung nutzbar gemacht wird.

Wenn Leuchtgas aus einer kreisförmigen Brenneröffnung verbrennt, so besteht die Flamme aus drei deutlich voneinander getrennten Teilen. Im Innern befindet sich ein dunkler Kegel, in dem die Gase wegen Sauerstoffmangel zum größten Teil unverändert vorhanden sind. Diesen umgibt ein leuchtender Kegelmantel, in welchem die partielle Verbrennung des Gases vor sich geht. In diesem Teil findet eine Zersetzung der ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffe unter Abscheidung von festem Kohlenstoff durch die Hitze der Verbrennung statt. Hierbei gerät der Kohlenstoff ins Glühen und bewirkt so das Leuchten der Flamme. In einem äußeren schwach bläulich leuchtenden Kegelmantel findet schließlich die vollständige Verbrennung zu Kohlendioxyd statt.

Eine solche Erscheinung ist in jedem Fall zu beobachten, wenn Leuchtgas mit Luft in den Berührungsgebieten der beiden Gase verbrennt. Es ist daher gleichgültig, ob man, wie beschrieben, Leuchtgas in Luft oder ob man Luft in einer Leuchtgasatmosphäre entzündet. In letzterem Fall spricht man von einer umgekehrten Flamme, die man zweckmäßig so demonstrieren kann, daß man zwei Rohre in einem Kork in ein weites Glasrohr einführt. Das

eine ist mit der Gasleitung verbunden, das andere weitere kommuniziert mit der Atmosphäre. Bei geringer Gaszufuhr brennt das Leuchtgas mit kleiner Flamme an dem Gasrohr, bei stärkerem Gasstrom vergrößert sie sich und geht auf das Luftrohr über. Über einem am oberen Ende des weiten Rohres zweckmäßig angebrachten Drahtnetz kann jetzt das überschüssige Leuchtgas mit großer Flamme verbrennen. Durch Regulieren des Gasstromes läßt sich die Erscheinung in beliebiger Weise leiten.

Das Steinkohlengas wurde früher wesentlich zu Beleuchtungszwecken hergestellt, und man richtete deshalb das Augenmerk darauf, dasselbe besonders reich an Äthylen und solchen Kohlenwasserstoffen zu machen, welche durch die Hitze der Verbrennung festen Kohlenstoff abschieden. Hierzu sind besonders teuere Kohlen notwendig, außerdem ist es schwierig, das wertvolle Äthylen möglichst schnell aus den heißen Retorten unzersetzt zu gewinnen. In neuerer Zeit, wo das Leuchtgas in hervorragendem Maße zu Heizzwecken und zur Kraftgewinnung verwendet wird, ist ein Gas, welches bei der Verbrennung nicht festen Kohlenstoff absetzt, brauchbarer, so daß zur Gasbereitung billigere Kohlenarten mit Vorteil verwendet werden können.

Da es außerdem gelungen ist, aus Thoroxyd, welches mit geringen Mengen anderer Bestandteile versetzt ist, von denen sich das Ceroxyd am besten bewährt hat, Strahlungsüberträger herzustellen, welche die bei der Verbrennung des Gases entwickelte Wärme in viel ökonomischerer Weise in Lichtenergie umzuwandeln vermögen, als dies durch die reine Temperaturstrahlung des schwarzen Kohlenstoffs möglich ist, so ist in neuester Zeit die Tendenz vorhanden, nichtleuchtende Brenngase zu verwenden und zu erzeugen.

Die Erzeugung eines nichtleuchtenden Brenngases kann auf zweierlei Weise geschehen:

1. Man kühlt die Flamme eines leuchtenden Gases ab. Dies kann durch Beimengung inaktiver Gase, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff geschehen. Der Grund für die Entleuchtuug der Flamme besteht in diesem Fall darin, daß das Äthylen nicht die zu seiner schnellen Zersetzung in Kohlenstoff notwendige Temperatur erreicht, so daß die Verbrennung erst in dem äußeren Flammenmantel stattfindet, wo sie bei dem dort vorhandenen Sauerstoffüberschuß direkt bis zur Kohlendioxyd- und Wasserbildung fortschreitet.

2. Man fügt dem kohlenstoffhaltigen Brennmaterial genügend Sauerstoff zur völligen Vergasung hinzu. Dies kann entweder in dem Generator selbst geschehen, wie zum Beispiel bei dem Generatorgasprozeß, wo Kohle durch den Luftsauerstoff oder den gebundenen Sauerstoff des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd übergeführt wird, oder im Wassergasprozeß, bei welchem der zur Kohlenoxydbildung nötige Sauerstoff dem über die glühenden Kohlen geleiteten Wasserdampf entstammt. Außerhalb des Generators kann man ein Leuchtgas, also ein Gas, welches bei der Zersetzung Kohle abscheidet, dadurch entleuchten, daß man ihm kurz vor der Verbrennung die nötige Luft beimengt. Ein hierzu dienender Gasbrenner wurde im Jahre 1855 von Bunsen erfunden. Das Gas tritt durch eine enge Spitze in eine weite Röhre ein, in welcher es sich mit gleichzeitig eingesaugter Luft mischen kann. Am anderen Ende der weiten Röhre wird das Gasgemisch entzündet und verbrennt dort mit einer bläulichen heißen nichtleuchtenden Flamme.

An dieser „Bunsenflamme" ist die Theorie der Flamme in hervorragendem Maße untersucht und besonders von Haber[304]) vom physikalisch-chemischen Standpunkt behandelt worden, dessen Ausführungen im folgenden im

wesentlichen gefolgt wird. Von Haber wurde auf die unrichtige Bezeichnung hingewiesen, daß in der Bunsenflamme Leuchtgas verbrennt. Wenn man das Bild einer solchen Flamme, welches Fig. 6 schematisch zeigt, und in welcher Leuchtgas mit genügender Primärluftzufuhr verbrennt, betrachtet, so erkennt man zwei deutlich voneinander getrennte Kegel, von denen a c b den Innenkegel darstellt, in welchem die Primärluft mit Leuchtgas in grün leuchtender Feuererscheinung sich zu einem Gemenge von Stickstoff (aus der Luft), Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserdampf und Wasserstoff vereinigen. Die vier letzten Gase sind in Mengen vorhanden, welche durch das Gleichgewicht der Wassergasreaktion bedingt sind, und Stickstoff verdünnt dieses Wassergas (siehe dieses). In dem Außenkegel a d c b verbrennen die noch verbrennbaren Gase, Wasserstoff und Kohlenoxyd mit dem Sauerstoff der Außenluft zu Wasserdampf und Kohlendioxyd. Die Verbrennung findet daher nur in den kegelförmigen Hüllen der eigentlichen Flamme statt, während in der glühenden Gasmasse selbst, in welcher kein Sauerstoff vorhanden ist, eine Verbrennung nicht stattfinden kann.

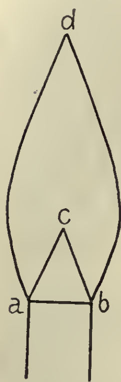


Fig. 6.

Das Aussehen einer Bunsenflamme ist ein verschiedenes, je nach der Stärke der Gaszufuhr und nach dem Verhältnis, in dem Gas und Luft miteinander gemischt sind. Wenn man die Luftzufuhr zu der zunächst leuchtend brennenden Flamme allmählich verstärkt, so tritt beim Beginn der Entleuchtung eine unscharfe Trennung zwischen Innen- und Außenkegel ein. Wenn das Verhältnis von Primärluft zu Gas sich vergrößert, so trennen sich die beiden Kegel immer deutlicher, indem der innere sich stark verkleinert, während der äußere seine Größe beibehält. Die Farbe des Innenkegels wird dabei ein leuchtendes Grün, dessen Intensität bei Verbrennung eines Benzolluftgemisches besonders stark ist (Allner[305])). Wenn man die Luftzufuhr noch weiter verstärkt, nähert sich der Innenkegel immer mehr der Brenneröffnung, bis bei einem bestimmten Punkte die Flamme in die Brennerröhre zurückschlägt.

Die Lage des Innenkegels ist dadurch bedingt, daß seine Oberfläche die Brennfläche einer stehenden Explosion darstellt, welche als ein stationärer Zustand zu betrachten ist, in dem die Strömungsgeschwindigkeit des Gasluftgemenges, welches aus dem Brennerrohr ausströmt, gleich und entgegengesetzt der Fortpflanzungsgeschwindigkeit seiner Verbrennung ist. Wenn nun die pro Zeiteinheit zustömende Gasmenge konstant bleibt und die Menge der beigemengten Primärluft vergrößert wird, so muß die Oberfläche des Innenkegels, welche die Brennfläche darstellt, sich im Verhältnis der Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit verkleinern. Diese Bedingung benutzte Michelson[306]) dazu, um die Explosionsgeschwindigkeit von Gasmengen zu untersuchen. Die Lage des Außenkegels verändert sich nicht, da die Menge der in der Flamme vorhandenen brennbaren Gase, welche nur durch das konstant zuströmende Leuchtgas und nicht durch die Primärluft bedingt ist, ebenso wie die Menge des ihm zur Verfügung stehenden äußeren Luftsauerstoffs konstant bleibt. Hierdurch wird eine konstante Oberfläche der äußeren Brennfläche bedingt. Im Einklang hiermit steht es, daß eine Flamme, die in einem abgeschlossenen Raum brennt, d. h. bei welcher die Menge des Verbrennungssauerstoffs kontinuierlich abnimmt, durch die dadurch immer kleiner werdende Reaktions-

geschwindigkeit in dem äußeren Flammenkegel sich bis zu ihrem schließlichen Verlöschen vergrößert.

Die Kenntnis der Temperatur einer Flamme ist für die Möglichkeit ihrer Verwendung von größtem Interesse; sie kann auf verschiedene Weise ermittelt werden. Die thermodynamische Berechnung, welche aus der Kenntnis der Verbrennungswärmen, der spezifischen Wärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer und aus dem chemischen Gleichgewicht bei der Flammentemperatur möglich ist, führt nur da zu den richtigen Resultaten, in denen die Flamme gegen Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung geschützt ist. Haber und Richardt[307]) und Allner benutzten dieses Verfahren, um die Temperatur des inneren Kegels der Bunsenflamme zu bestimmen, bei dem die erste Bedingung gut erfüllt ist, während die Nichterfüllung der zweiten (Strahlungsverlust) nur wenig ausmacht. In anderen Fällen muß die Temperatur direkt gemessen werden, was entweder auf optischem oder auf thermoelektrischem Wege möglich ist. Die erste Methode entspricht der Temperaturbestimmung eines glühenden schwarzen Körpers mittels eines Photometers unter Anwendung der Strahlungsgesetze. Auf leuchtende Flammen wurde sie von Kurlbaum[308]) angewendet, dessen Methode später von Lummer und Pringsheim[309]) kritisiert wurde, und außerdem von Nichols[310]) und Stewart.[311]) Nichols fand so für die Temperatur der Kerzenflamme 1670^0, für eine flache Leuchtgasflamme 1780^0 und für die Acetylenflamme ca. 1900^0.

Für nichtleuchtende Flammen, in denen die glühenden Gase nicht wie schwarze Körper strahlen, ist die optische Temperaturbestimmung nicht direkt anzuwenden. Auf die Ursache der Lichterscheinung in nichtleuchtenden Flammen wurde schon von Hittorf[312]) und von W. Siemens[313]) aufmerksam gemacht, welche annehmen. daß glühende Gase nicht leuchten, und daß solche Leuchterscheinung ihren Grund in einer chemischen Reaktion hat, durch die Ätherschwingungen hervorgerufen werden. Ähnliche Ansichten äußerte Pringsheim[314]), und es ist auch von anderer Seite darauf hingewiesen worden, daß im allgemeinen die Leuchterscheinung glühender Gase auf eine mit einem chemischen Vorgang im Zusammenhang stehende Lumineszenzerscheinung zurückzuführen sei (vgl. u. a. Fredenhagen[315])). Die gut sichtbare Flamme des Schwefelkohlenstoffs, welche nicht mehr als 150^0 hat, hat wohl sicher darin ihren Grund. Gegen die Behauptung von Haber und Richardt, welche annehmen, daß die grüne Farbe des inneren Kegels der Bunsenflamme einer mit Lumineszenz verbundenen chemischen Reaktion ihre Helligkeit verdankt, welche trotz ihrer niedrigen Temperatur von nur ca. 1500^0 größer ist, als die Intensität des ca. 300^0 heißeren äußeren Kegelmantels, wendet sich Baur[316]), indem er darauf hinweist, daß die Emission in der inneren Verbrennungszone von den Kohlenwasserstoffen, speziell Methan, herrührt, während dies in der äußeren Verbrennungsfläche durch das ca. 4,5 mal schwächer absorbierende Kohlendioxyd und das Wasser geschieht (Tyndall[317])).

Féry[318]) geht von der Ansicht aus, daß in nichtleuchtenden Flammen die Metallspektren in ihrer Intensität reiner Temperaturstrahlung entsprechen, und mißt dadurch die Intensität derselben, daß er ihnen Natriumdampf zumischt und die Intensität der Natriumlinie spektroskopisch mit einer photometrierten Glühlampe vergleicht. Die Hauptbedingung für die Brauchbarkeit der Methode, daß der Natriumdampf unter den gewöhnlichen Bedingungen,

bei denen die Flamme nur eine geringe Ausdehnung hat, als schwarzer Körper leuchtet, trifft nicht zu. Es geht das aus einem Versuch von Günther[319]) hervor, welcher bei spektroskopischer Betrachtung eines Platindrahtes, der in einer Natriumflamme glühte, die Umkehrung der D-Linie beobachtete. In diesem Fall emittiert also das Platin angenäherter gleich einem schwarzen Körper als der glühende Na-Dampf. Trotzdem erhielt Féry Resultate, welche mit den auf andere Weise erhaltenen in gewisser Übereinstimmung sind.

Bunsenflamme (Leuchtgas) volle Luftzufuhr .	1871^{0}
„ „ halbe „ . .	1812^{0}
Gebläselampe „ (Sauerstoff) . . .	2200^{0}
„ (Wasserstoff)	2420^{0}
Bunsenflamme (Acetylen)	2548^{0}
„ (Alkohol)	1826^{0}
„ (Alkohol + 50 Proz. Benzin) .	2053^{0}
Wasserstoff (frei brennend)	1900^{0}
Alkohol „ „	1705^{0}

Das dritte Verfahren zur Messung von Flammentemperaturen, das thermoelektrische, kann beim Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln ziemlich genau sein, ist jedoch durch den Schmelzpunkt der verwendeten Metalle naturgemäß in seinem Anwendungsbereich beschränkt. Da die Strahlung der glühenden Lötstelle der Thermoelemente, als welche man am besten das Platin-Platin-Rhodiumpaar benutzt, mit deren Dicke veränderlich ist, so kann man die Flammentemperatur messen, indem man verschieden dicke Drähte benutzt und dann auf die Dicke Null extrapoliert. Nach Waggener[320]), Nichols[321]) und White u. Travers[322]) ist die von dem Thermoelement angezeigte Temperatur fast genau eine lineare Funktion der Dicke. Man kann daher mit zwei verschiedenen Drahtstärken auskommen, die von Haber und Richardt zweckmäßig in einem Apparat kombiniert werden. Hiernach fand Waggener für die Bunsenflamme 1785^{0} C. Diese Bestimmung stimmt mit der von Bunsen gemachten Beobachtung überein, daß ein dünner Platindraht in der Bunsenflamme schmilzt. Dieselbe muß also eine höhere Temperatur als 1745^{0} (Schmelzpunkt des Pt nach Nernst und v. Wartenberg[323])) haben.

Über die Verteilung der Temperatur in einer Bunsenflamme wurden von Haber und Richardt und von Allner Untersuchungen angestellt, welche ergaben, daß die Temperatur des inneren hellen grünen Kegels nur ca. 1550^{0} beträgt. Zwischen Innen- und Außenkegel kann das heiße Gasgemenge keine Wärme abgeben, bei Annäherung an den letzteren erwärmt es sich jedoch durch die in demselben unter starker Wärmeentwicklung stattfindende vollständige Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser. Der Temperaturabfall vom Außenkegel nach innen ist viel weniger schroff als vom Innenkegel nach dem einströmenden unverbrannten Gas. Der Grund hierfür ist erstens die bessere Wärmeleitfähigkeit des heißen Flammengases gegenüber dem kalten Frischgase und zweitens die geringere Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch die äußere Kegelfäche, als durch die viel kleinere innere. Dadurch ist in dem letzten Fall der Wärmerücktransport ein viel langsamerer (Haber[304])).

Die Untersuchung der Gaszusammensetzung im Innern der Bunsenflamme durch Gasentnahme mittels eingeführter Röhrchen ist deshalb nicht einwandfrei, weil die Form der Flamme dadurch verändert wird. Man kann sich hierfür aber einer „Flammenspaltung" bedienen, die Teclu[324]) und Smithells

und Ingle[325]) ungefähr gleichzeitig vorgeschlagen haben. Wenn man über das Brennerrohr eines Bunsenbrenners mit veränderlicher Luftzufuhr, das zweckmäßig zur Erreichung einer guten Durchmischung von Gas und Luft um ca. 60 cm verlängert ist, ein weiteres Glasrohr gasdicht überschiebt, so kann man es durch geeignete Regulierung erreichen, daß der schwach bläuliche Außenkegel am oberen Ende des weiten Rohres brennt, während der grüne Innenkegel ruhig brennend auf dem engeren Innenrohr aufsitzt. Der letztere ist durch die Flammenspaltung in keiner Weise gegen die normale Bunsenflamme verändert, der äußere Kegel hat jedoch, da die den Innenkegel passierenden Gase in dem Glasrohr Zeit hatten sich abzukühlen, eine etwas niedrigere Temperatur als sonst. Die Fig. 7 stellt die Erscheinung mit einem mitphotographierten Maßstab nach einer Photographie von Haber dar. Mittels Sonden, als welche sich doppelwandige wasserdurchflossene Platinröhrchen bewährt haben, können nun aus dem Raum zwischen den beiden Kegeln an verschiedenen Stellen Gasproben entnommen werden. Diese Versuche wurden schon von Smithells und Ingle ausgeführt, es wurde jedoch von Haber und Richardt und in ausführlicheren Versuchen von Allner festgestellt, daß die thermoelektrisch gemessene Temperatur des Innenkegels bei Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit der „chemischen Temperatur" übereinstimmt. Unter der letzteren wird diejenige Temperatur verstanden, welche sich aus der Gleichung für das Wassergasgleichgewicht berechnen läßt unter Berücksichtigung der analytisch im weiten Rohr des Flammenspalters gefundenen Mengen der einzelnen Gase CO, H_2, CO_2, H_2O (vgl. Wassergas S. 199). Bei Untersuchung der einzelnen brennbaren Gase stellte sich heraus, daß bei Methan- und Leuchtgasflammen sich das Wassergasgleichgewicht im inneren Kegel schnell einstellt und daß in diesen Fällen, wo die Temperatur nicht viel höher als 1500° war, das Gasgemenge die dieser Temperatur entsprechende Zusammensetzung auch noch in dem weiten Rohr beibehielt, da die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb der Temperatur von 1200° so rapide fällt, daß keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt. In Kohlenoxydwasserstoffflammen findet keine Übereinstimmung der chemischen und thermoelektrischen Temperatur statt, da die Temperatur des Innenkegels offenbar zu niedrig ist, als daß sich in diesem beim schnellen Durchströmen der Gase das entsprechende Gleichgewicht einstellt. Bei Benzolluftgemischen beträgt die Temperatur des sehr intensiv leuchtenden Innenkegels nach beiden Methoden



Fig. 7.

gemessen ca. 2000°. Beim Abkühlen verschiebt sich dann das Gleichgewicht mit der Temperatur, bis bei der „kritischen Temperatur" von ca. 1500° die Reaktionsgeschwindigkeit so klein wird, daß das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht auch beim Durchströmen durch die kälteren Teile des weiten Rohres bis zu seinem Ende erhalten bleibt. Es ist demnach erwiesen, daß sich in den Bunsenflammen das Wassergasgleichgewicht einstellt und daß die Verbrennung in dem äußeren Kegelmantel die Verbrennung von Wassergas ist.

Sehr interessante Erscheinungen ergab die Untersuchung des inneren Kegels der Kohlenoxydsauerstoffflamme durch Haber[271a]). Sie zeigten, daß die Temperatur der Flamme, nach der Dissoziationsgleichung des Kohlendioxyds (vgl. S. 178 ff.) berechnet, bei Kohlenoxydüberschuß nicht sinkt, sondern scheinbar steigt. Es geht daraus hervor, daß wenigstens bei den in diesen Fällen vorkommenden sehr hohen Temperaturen von ca. 3600° die Reaktion nicht mehr ganz rein erfolgt, und die chemische Temperaturbestimmung nicht zuverlässig ist. Es hat den Anschein, als ob bei den hohen Temperaturen Gase, vielleicht andere Sauerstoffformen sich an dem Gleichgewicht beteiligen, die sich unter Wärmeverbrauch bilden, und auch durch schnelle Abkühlung nicht stabilisieren lassen.

Auf einige an gespaltenen Flammen beobachteten Erscheinungen sei hier noch hingewiesen. So bemerkten Smithells und Ingle[325]), daß bei einer Benzolluftflamme, deren innerer Kegel bei vergrößerter Benzolzufuhr leuchtend wurde, im weiten Rohr Acetylen nachzuweisen war. Vom Standpunkt der Kohlenwasserstoffgleichgewichte (S. 96) ist es von Interesse, daß in der nichtleuchtenden Flamme das stabile Wassergasgleichgewicht die Gaszusammensetzung bestimmt, während bei Gegenwart des katalysierenden festen glühenden Kohlenstoffs das labile C_2H_2-C_6H_6-Gleichgewicht Neigung hat, sich einzustellen.

Ein interessanter Unterschied der beiden Kegelmäntel der Bunsenflamme ist die in der analytischen Chemie benutzte Reduktionswirkung in der inneren Flamme und die Oxydationswirkung in der äußeren. Nach dem Gesagten hängt dies mit dem äußerst kleinen Sauerstoffpartialdruck in der heißen Flammenmasse zusammen, welcher lediglich der bei dieser Temperatur noch sehr geringen Dissoziation des Kohlendioxyds und des Wasserdampfs entspricht. Baur[316]) schätzt ihn auf ca. 10^{-8} Atmosphären. Metalloxyde, deren Dissoziationsspannungen größer sind als dieser Wert, werden also in dieser Flamme reduziert. In der äußeren Flamme, in der Sauerstoff von dem hohen Partialdruck der Atmosphäre zugegen ist, findet dagegen in den meisten Fällen eine Oxydation statt. Fredenhagen[326]) erklärte mit diesem Unterschied des Sauerstoffdrucks in den beiden Kegeln die von Smithells[327]) aufgefundene schöne Erscheinung, daß in einer gespaltenen Bunsenflamme, in welcher eine Lösung von Lithium- und Kupfersalzen zerstäubt wurde, der innere Kegel durch Lithium rot und der äußere durch Kupfer grün gefärbt ist. Die Affinität des Lithiums zum Sauerstoff ist nämlich so groß, daß selbst der in der inneren Flamme vorhandene geringe Sauerstoffdruck zur Oxydation ausreicht, während dies für das Kupfer erst in dem äußeren Oxydationskegel möglich ist.

Über einige physikalische Eigenschaften der Flamme, speziell über die Wärmeverteilung in derselben, zum zuströmenden unverbrannten Gas und zu der äußeren Umgebung hin, wurden von Mache[328]) mathematische Über-

legungen angestellt, die teilweise in dem vorhergehenden schon verwertet wurden. Hier sei nur auf den Einfluß von Drahtgittern auf die Ausbreitung von Explosionen hingewiesen, die besonders zum Verständnis der Davyschen Sicherheitslampe von Wichtigkeit sind. Wenn man ein explosives Gasgemenge durch ein Drahtgitter strömen läßt und es jenseits desselben zur Entzündung bringt, so wird die Brennfläche, deren Lage durch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion gegeben ist, sich entweder von dem Drahtnetz entfernen oder sich ihm nähern. In dem letzten Fall kommt die Brennfläche noch vor dem Drahtnetz zum Stillstand und zwar geschieht dies aus dem Grunde, weil die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge jetzt nicht mehr in demselben Betrage zur Vorwärmung des frischen Gases verwendet wird, sondern teilweise an das gut ableitende Drahtnetz abgegeben wird. Es wird dadurch die Explosionsgeschwindigkeit verkleinert, bis sie gleich der Strömungsgeschwindigkeit des Gases geworden ist. Der Grund für die Schutzwirkung des Drahtnetzes gegen die Ausbreitung einer Explosion ist demnach nicht, wie häufig ausgesprochen, eine Abkühlung der Flamme, denn die Temperatur der Brennfläche bleibt unverändert, sondern nur die Herabsetzung der Explosionsgeschwindigkeit.

Wegen anderer physikalischer Flammeneigenschaften, speziell zur Orientierung über ihre elektrischen Eigenschaften: Leitfähigkeit, Ionisation usw. sei auf die entsprechenden physikalischen Lehrbücher verwiesen (vgl. auch die Zusammenfassung von Davidson[329])). Es soll jedoch hier die von Tufts[329a]) und Haber[271a]) beobachtete besonders große elektrische Leitfähigkeit des inneren grün leuchtenden Flammenkegels erwähnt sein. Mit der durch die stürmische Reaktion verursachten starken Ionisation sind vielleicht gleichzeitig die Lumineszenzerscheinungen und die Reaktionsbeschleunigungen in diesem Teile der Flamme eng verknüpft (Haber). (Vgl. die Zusammenfassung von Smithells[330]).)

Interessant ist die von Teclu[331]) beobachtete Empfindlichkeit von Gasflammen gegen die geringsten Druckunterschiede. Er ließ Leuchtgas aus zwei nahezu gleich langen Röhren brennen, welche in zwei Hälsen einer Flasche befestigt waren. Beim Abstellen des Gasstromes brannte die Flamme dann nur noch an dem höheren Rohr weiter und zwar ließen sich dadurch Niveaudifferenzen von 0,1 mm nachweisen.

Wie schon wiederholt erwähnt, beruht die Verwendung der brennbaren Gase zur Beleuchtung auf der Lichtemission glühender fester Teilchen. Wenn man ein gewöhnliches Leuchtgas verwendet, so kann man diese Eigenschaft durch Verwendung geeigneter Brenner steigern. Es sei hier auf die Steigerung der Lichtausbeute verwiesen, als man von dem einfachen oder doppelten Lochbrenner zu dem Schnittbrenner und zu dem mit einem Zylinder brennenden Argandbrenner überging. In letzterem brennt das Gas aus vielen in einem Kreis angeordneten Löchern. Ein weiterer Fortschritt wurde durch die Verwendung der sogenannten Regenerativbrenner erzielt, welche von Siemens zuerst angegeben wurden, und in welchen das Brenngas nach Vorüberleiten an den heißen Verbrennungsprodukten in vorgewärmtem Zustand in den Brenner eingeleitet wurde, dessen Konstruktion eine direkte Strahlung nach unten ermöglichte.

Ein anderer Weg, ein heller leuchtendes Gas zu erhalten, besteht in seiner Carburierung. Es existiert für die Leuchtkraft ein Optimum des Gehalts eines brennbaren Gases an schweren Kohlenwasserstoffen, welches bei der

gewöhnlichen Leuchtgasbereitung nicht immer erreicht wird. Man kann es durch Leiten über Benzol auf kaltem Wege oder durch Vermischen mit Erdöl, welches durch Hitze zersetzt wird, anreichern. Man kann so auch nichtleuchtende Gase, wie Wassergas und Generatorgas, direkt in Leuchtgase umwandeln. Die Verwendung von Acetylen allein oder eines Mischgases mit ca. 10 Proz. Acetylen bewirkt gleichfalls eine Verstärkung der Leuchtkraft der Flammen.

Erst durch das Gasglühlicht, durch welches die Lichtausbeute des Leuchtgases bei gleichem Gasverbrauch gegen die offene Gasflamme ungefähr um das 10fache gesteigert wurde, konnte aber das Gaslicht in Konkurrenz mit dem elektrischen Licht treten. Der Erfolg ist durch die Verwendung des sogenannten invertierten oder hängenden Gasglühlichts, das keinen störenden Schatten nach unten wirft, besonders günstig für die Gasbeleuchtung. Ebenso wie entleuchtetes Leuchtgas ist auch Wassergas, Generatorgas und die verdampften flüssigen Brennstoffe Spiritus und Petroleum zur Erhitzung des Auergewebes zu verwenden. In der folgenden Tabelle seien einige Lichtquellen vergleichend zusammengestellt (Ost[332]).

	Kerzenstärke	1 Kerzenstunde		1 Brennstunde kostet
		verbraucht	kostet	
Steinkohlengas, Schnittbrenner	20	13,3 L. Gas	0,21 Pf.	4,2 Pf.
„ Argandbrenner	20	10,0 „ „	0,16 „	3,2 „
„ Regenerativbrenner	110	3,7 „ „	0,06 „	6,5 „
„ gew. Auerlicht	80	1,5 „ „	0,024 „	1,9 „
„ hängendes Auerlicht	80	1,1 „ „	0,018 „	1,5 „
Spiritusglühlicht	60	2 g Spiritus	0,07	4,3 „
Acetylenlicht	25	0,1 L. Acetylen	0,11	2,7 „
Petroleumlampe	25	3 g Petroleum	0,07	1,8 „
Elektrisches Licht:				
Kohlenfadenglühlampe	25	3,2 Watt	0,13 Pf.	3,1 „
Wolframlampe	50	1,1 „	0,05 „	2,2 „
Bogenlicht	1500	0,3 „	0,012 „	18 „

Die Zahlen der Tabelle sind nur Annäherungswerte, bei den Kosten ist nur der Materialverbrauch berechnet. Die Beziehungen der verschiedenen Beleuchtungsarten zueinander ist jedoch aus den Zahlen zu ersehen. Bei der zum Vergleich mitgeteilten elektrischen Beleuchtungsart werden neuerdings große Fortschritte durch die Verwendung der Metallfadenlampen, Osmium, Wolfram, Tantal als Ersatz für die gewöhnlichen Kohlenfadenlampen gemacht, weil erstere auf höhere Temperatur erhitzt werden können, wodurch eine bedeutend ökonomischere Lichterzeugung erreicht wird. Die in dieser letzten Beziehung vorteilhaftesten Quecksilberbogenlampen kommen wegen des fast völligen Fehlens von roten Strahlen wesentlich für technische Betriebe in Betracht.

Halogenderivate des Kohlenstoffs und der Kohlenwasserstoffe. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen sind nur in den seltensten Fällen durch direkte Vereinigung der Elemente darzustellen. Meistens bilden sie sich durch Reaktion der Halogene mit Kohlenstoffverbindungen und zwar speziell den Kohlenwasserstoffen. Allgemein sind die Kohlenstoffhaloide als chemisch ziemlich indifferente Substanzen zu charakterisieren, welche meistens

aromatischen Geruch haben. Einige von ihnen sind physikalisch recht gut untersucht, vom physikalisch-chemischen Standpunkt sind sie aber von geringerem Interesse. Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen ist theoretisch sehr groß, da in jeder Kohlenwasserstoffverbindung der Wasserstoff ohne scharfe Änderung des allgemeinen Charakters der Verbindung durch Halogene ersetzt werden kann. Diese Erkenntnis, welche von Dumas in seinen Substitutionsregeln ausgesprochen wurde und später von Laurent und Gerhardt weiter verfolgt wurde, bildete einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Entwicklung der chemischen Theorien.

Durch ihre Entstehungsart und durch ihre Eigenschaften stehen die Kohlenstoffhaloide, welche entweder nur Kohlenstoff und Halogene, oder gleichzeitig noch andere Elemente enthalten können, in so naher Beziehung zu den organischen Substanzen, daß ihre genaue Beschreibung auch in den Lehrbüchern der organischen Chemie zu erfolgen hat. Hier soll nur eine kurze Übersicht und für einige wenige Verbindungen eine nähere Beschreibung erfolgen.

Die Substitution der Wasserstoffatome des Methans kann zu einfach oder mehrfach substituierten Verbindungen führen. Die Eigenschaften der Verbindungen ändern sich dabei stufenweise, und zwar steigt bei den verschiedenen Derivaten desselben Halogens Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen Halogenatome. In demselben Sinne ändern sich die Eigenschaften der einander entsprechenden Verbindungen der verschiedenen Halogene mit wachsendem Molekulargewicht. Diese Beziehungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Fluor			Chlor			Brom			Jod		
	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Schmelzpunkt	Siedepunkt
CH_3X	—	—	—78°	0,952	—103,6°	—23,7°	1,732	—	4,5°	2,334	—4°	42,8°
CH_2X_2	—	—	—	1,378	—	41,6°	2,493	—	98,5°	3,339	+4°	180°
CHX_3	—	—	—	1,526	—60,3°	61,3°	2,834	+9°	146°	4,008	119°	—
CX_4	—	—	—15°	1,595	—23,8°	76,7°	3,42	92,5°	189,5°	4, 32	—	—

Tetrafluorkohlenstoff. Die Affinität des Fluors zum Kohlenstoff ist so groß, daß sich die beiden Elemente schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Tetrafluorkohlenstoff CF_4 vereinigen (Moissan[333]). Außerdem bildet er sich durch Einwirkung des Fluors auf alle anderen halogensubstituierten Methanderivate. Er ist ein Gas, das beim Erhitzen mit Glas Siliciumfluorid und Kohlendioxyd gibt. Die drei anderen Fluorsubstitutionsprodukte des Methans sind gleichfalls gasförmig. Der kritische Punkt des Methylfluorids liegt nach Collie[334] bei 44,9° und 47123 mm Hg.

Tetrachlorkohlenstoff. Das vollständig chlorierte Methan CCl_4 bildet sich aus sehr vielen Kohlenstoffverbindungen mit Chlor bei Gegenwart von Chlorüberträgern, als welche Chlorbrom[335—337] oder Chlorjod[338], Phosphorpentachlorid[339], Antimonpentachlorid[340, 341], Molybdänpentachlorid[342] und Aluminiumchlorid[343, 344, 344a] dienen können. Technisch wird Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und Chlor mit Aluminiumchlorid dargestellt. Die Menge des letzteren braucht dabei nur 1 Proz. des angewandten CS_2 zu betragen[345]. $CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$.

Physikalische Eigenschaften. Tetrachlorkohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose ölige Flüssigkeit, welche sich nicht mit Wasser mischt, dagegen mit den meisten organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar ist. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Die Flüssigkeit besitzt ein sehr ausgesprochenes Lösungsvermögen für viele organische Substanzen, ohne mit ihnen in Reaktion zu treten, und darauf beruht im wesentlichen ihre ausgedehnte Verwendung in der Technik. Vor dem zu denselben Zwecken viel benutzten Schwefelkohlenstoff hat Kohlenstofftetrachlorid den Vorzug der schweren Brennbarkeit und damit verbundener geringerer Gefahr im Betriebe.

Die Dichte des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs ist bei 0° nach Thorpe[346]) 1,5947, nach Pierre[347]) 1,632, bei 25° nach Linebarger[348]) 1,58828. Von Young[349]) wurde das Verhältnis der spezifischen Volumina von dampfförmigem und flüssigem Tetrachlorkohlenstoff bis zum kritischen Punkt hinauf beobachtet und außerdem das Verhältnis der beim kritischen Punkt gefundenen zur theoretischen Dampfdichte zu 3,77 bestimmt. Der Siedepunkt liegt nach Thorpe bei 76,74°. Der Dampfdruck wurde von verschiedenen Beobachtern sowohl für die reine Flüssigkeit, als auch für Gemische mit Alkohol, Äthylacetat, Benzol und Toluol bestimmt (vgl. Linebarger[350]), v. Zawidzki[351]), Schreinemakers[352])). Für reinen CCl_4 wurden folgende Werte gefunden[352]):

t =	33,1	44,2	54,0	62,2	73,7	76,2°
p =	160,5	250	360	480	700	756 mm.

Die kritischen Daten wurden vielfach bestimmt und besonders von Hannay[353]) der Einfluß gleichzeitig anwesender permanenter Gase untersucht. Er fand für die kritische Temperatur 282,51°, für den kritischen Druck 57,57 Atm. Es berechnen sich hieraus die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung: $a = 0{,}013034$ und $b = 0{,}004418$ (vgl. Young[354]), Pawlewski[355]), Schmidt[356]), Vespignani[357])).

Für die „chemische Konstante" des Tetrachlorkohlenstoffs berechnete Nernst[294]) den Wert 3,1.

Die Kompressibilität wurde von Richards und Stull[358]) untersucht. Im festen Zustand ist der Chlorkohlenstoff nach Tammann[359]) trimorph. Den drei Modifikationen kommen folgende Schmelzpunkte zu: —28,6°, —23,77°, —21,2°. Für gewöhnlich erhält man den Schmelzpunkt der zweiten Form. Die Veränderungen des Schmelzpunktes mit dem Druck wurden von Amagat[360]) und von Tammann untersucht. Bei hohen Drucken und ca. 20° bildet sich die Form mit dem Schmelzpunkt —21,2 aus, deren Schmelzkurve bis zu 61,76° bei einem Druck von 3146 kg verfolgt werden konnte.

Die spezifische Wärme des Tetrachlorkohlenstoffs wurde von Hirn[361]) bestimmt. Sie wächst langsam mit der Temperatur und ist bei

t =	30	40	50	60	70°
s =	0,2072	0,2096	0,2115	0,2134	0,2149.

Über die Verbrennungswärme liegen Messungen von Berthelot und Matignon[362]) und von Thomsen[363]) vor, welche sehr weit voneinander abweichen. Dieselben Unterschiede findet man bei den hieraus berechneten Bildungswärmen aus den Elementen wieder. Es hat dies seinen Grund darin, daß die Verbrennung halogenreicher Substanzen nur bei Gegenwart eines großen Überschusses von Wasserstoff möglich ist, der bei der Reaktion sich mit dem Halogen zu der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure verbindet.

Die bei den Berechnungen einzuführenden Korrektionsglieder sind daher sehr groß.

Verbrennungswärme		Bildungswärme (gasf.)	Bildungswärme (flüss.)	Beobachter	
37 300	(HCl gelöst)	68 500	75 700 cal	B. u. M.	(C: Diamant)
75 900		2 100	28 200 „	Th.	(C: amorph).

Die Verdampfungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs ist pro Mol bei 0^0 8500 cal (Winkelmann[364])) und beim Siedepunkt $76{,}2^0$ nach Wirtz[365]) 7100 cal. Aus den Dampfdrucken berechnet sich zwischen 54 und 76^0 der Wert 7400 cal, während sich aus der ebullioskopischen Konstante $k = 36{,}6$ nach Beckmann und Stock[366]) 7900 cal ergibt.

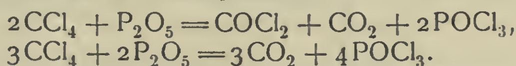
Der Brechungsexponent des Tetrachlorkohlenstoffs ist nach Gladstone[367]) für die Linie $F = 1{,}4726$ und für $D = 1{,}4658$.

Die Dielektrizitätskonstante ist nach Turner[368]) und Drude[369]) 2,246 und 2,18.

Die Lichtabsorption wurde von Abney[370]), Russell und Lapraik[371]) und Liveing und Dewar[372]) bestimmt. Sie ist im sichtbaren und ultraroten Spektrum nicht meßbar, bei 318 $\mu\mu$ liegt ein Maximum, und von ca. 260 $\mu\mu$ an ist sie vollständig.

Mit Wasser mischt sich CCl_4 nicht, doch existiert nach Villard[373]) ein Hydrat, welches bei 14^0 bei einem kleineren Druck als 45 Atm. zerfällt. Mit Tetrabromkohlenstoff tritt er zu festen Lösungen zusammen.

Chemische Eigenschaften. Während Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr indifferenter und stabiler Stoff ist, zersetzt er sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Kohlenstoffchloriden, welche mehr als 1 C-Atom enthalten und welche sich vom Äthan und Äthylen ableiten. Über den Verlauf dieser Reaktionen läßt sich nach dem Nernstschen Satz vorläufig noch nichts aussagen, da die Reaktionswärmen noch zu wenig bekannt sind. Bei erhöhter Temperatur tauscht die Verbindung gern ihr Chlor ganz oder teilweise gegen Sauerstoff, Wasserstoff oder andere Elemente aus. Mit Sauerstoff und Wasser bildet sich beim Erhitzen auf 250^0 unter Druck Phosgen und Kohlendioxyd. Dasselbe geschieht nach Gustavson[374]) aus Tetrachlorkohlenstoff mit Phosphorpentoxyd:



$$2\,CCl_4 + P_2O_5 = COCl_2 + CO_2 + 2\,POCl_3,$$
$$3\,CCl_4 + 2\,P_2O_5 = 3\,CO_2 + 4\,POCl_3.$$

Ähnliche Reaktionen, Belege für große C-O-Affinität, finden zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid bei ca. 100^0 statt Erdmann[375]), $CCl_4 + 2SO_3 = S_2Cl_2O_5 + COCl_2$. Ebenso findet die Umwandlung in Phosgen und Kohlendioxyd bei der Einwirkung der Oxyde des Nb, Ti, Cr, Al, Ta, Zr bei Temperaturen über 440^0 statt (Demarçay[376]), Quantin[377]), Delafontaine und Linebarger[378])). Bei Einwirkung von Schwefel auf Tetrachlorkohlenstoff bei 220^0 entsteht als Endprodukt Schwefelkohlenstoff. Als Zwischenstufen entstehen eine Anzahl Chlorschwefelverbindungen des Kohlenstoffs (Klason[379])).

Durch Jodwasserstoffsäure wird CCl_4 unter Austritt von Chlorwasserstoff[380]) in Jodoform CJ_3H umgewandelt. Andeutungen für eine direkte Reduktion durch Wasserstoff ergeben die Versuche von Hannay[353]), der bei der gleichzeitigen Kompression von Tetrachlorkohlenstoffdampf mit Wasserstoff von einem bestimmten Punkt an bei konstantem Druck beträchtliche Mengen Wasserstoff in das System einführen konnte, während sich gleichzeitig

Chloroform bildete. Mit Acetylen reagiert CCl_4 unter Abscheidung von sehr fein verteilter Kohle, die zur Darstellung von Druckerschwärze verwendet werden kann[381]. $CCl_4 + 2C_2H_2 = 5C + 4HCl$. Mit Natriumammonium entsteht in einer komplizierten Reaktion Methan CH_4, N_2, NaCl und NaCN (Chablay[382]). Durch metallisches Magnesium wird freie Kohle abgeschieden.

In seinen physiologischen narkotischen Wirkungen ähnelt Tetrachlorkohlenstoff dem Chloroform.

Die wasserstoffhaltigen Chlormethanderivate: Methylchlorid, Dichlormethan und Chloroform $CHCl_3$ seien hier nur erwähnt, da sie nach ihren chemischen Eigenschaften unbedingt zu den organischen Verbindungen zu rechnen sind. Besonders das Chloroform, das wegen seiner physiologischen Wirkung von großer Wichtigkeit ist, ist auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt sehr eingehend untersucht.

Wegen der Bildungsweise sind noch einige Kohlenstoffderivate, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthalten, interessant. Von diesen sind wichtig das Hexachloräthan, C_2Cl_6, und das Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, weil sie nach den Versuchen von v. Bolton[383] durch direkte Vereinigung der beiden Elemente im elektrischen Lichtbogen in einer Chloratmosphäre entstehen. Besonders in großen Gefäßen bildet sich reichlich das erste, in kleineren dagegen, wenn auch in nur geringen Mengen, auch das zweite Chlorkohlenstoffpräparat. Beide Produkte sind fest; ihre Schmelzpunkte liegen bei 160^0 [384] und 220^0 [385]. Der Dampf des Hexachloräthans zerfällt bei Rotglut nach Faraday[386] in Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, und Chlor.

Von erheblicher technischer Wichtigkeit ist die in neuester Zeit gelungene glatte Darstellung verschiedener Chlorderivate, welche zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, aus Acetylen und Chlor. Nach dem Patent des Konsortiums für elektrochemische Industrie[387] gelingt z. B. die Bildung des Tetrachloräthans, $C_2H_2Cl_4$, mittels einer sehr durchsichtigen Übertragungskatalyse. Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Antimonpentachlorid in Tetrachloräthan entsteht ein Additionsprodukt von 1 Mol Sb_2Cl_5 mit 1—2 Molen C_2H_2. Beim darauffolgenden Einleiten von Chlor zerfällt dieses in Antimonpentachlorid und Tetrachloräthan (vgl. Berthelot und Jungfleisch[388]). Dieses Produkt ist nun leicht in verschiedene andere Verbindungen überzuführen, deren Siedepunkte und Dichten in der Tabelle enthalten sind.

Dichloräthylen,	$C_2H_2Cl_2$	Siedep.	55^0	Spez.	Gew.	1,25
Trichloräthylen,	C_2HCl_3	„	88^0	„	„	1,47
Perchloräthylen,	C_2Cl_4	„	121^0	„	„	1,62
Tetrachloräthan,	$C_2H_2Cl_4$	„	147^0	„	„	1,60
Pentachloräthan,	C_2HCl_5	„	159^0	„	„	1,70
Hexachloräthan,	C_2Cl_6	(fest)	185^0 (subl.)			—

Diese Verbindungen sind als ausgezeichnete Lösungs- und Extraktionsmittel zu gebrauchen, und zeichnen sich vor dem Tetrachlormethan durch ihre Indifferenz gegen das Metall der Gefäße aus. Speziell für Schwefel ist Tetrachloräthan ein sehr vorteilhaftes Lösungsmittel, da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr groß ist. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es 1 Proz. S auf, bei 120^0 tritt unbegrenzte Mischbarkeit ein.

Tetrabromkohlenstoff. Die Verbindung CBr_4 entsteht auf analoge Weise wie der Tetrachlorkohlenstoff. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Seine physikalischen Konstanten sind in der Tabelle S. 113 angegeben. Unter Atmosphärendruck siedet er unter teilweisem Zerfall, während er bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Der Siedepunkt bei 50 mm liegt bei 101° (Bolas, Groves[389]). Von Interesse ist seine Fähigkeit, in zwei enantiotropen Formen zu kristallisieren, von denen die eine regulär ist. Der Umwandlungspunkt wurde von Schwarz[390]) nach der optischen Methode = 46,1° und von Rothmund[391]) nach der dilatometrischen und thermischen Methode = 46,8 und 46,7° bestimmt.

Dibromacetylen. Diese Verbindung von der Formel C_2Br_2 wurde von Lemoult[392]) aus Tetrabromäthan durch zweimalige Bromwasserstoffentziehung dargestellt. Sie siedet bei ca. 76° und ist an der Luft von selbst entzündlich und sehr explosiv. Sie ist eine stark endotherme Verbindung, bei ihrer Zersetzung in die Elemente werden 71000 cal pro Mol frei. Ihre Eigenschaften, die die Verbindung an die Seite des Dijodacetylen stellen (siehe dieses), und besonders die von Lawrie[392a]) ausgeführten Umwandlungen in Derivate der Dibromessigsäure rechtfertigen die Annahme eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms im Molekül, so daß dem Dibromacetylen wohl mit Sicherheit die Konstitution $C = CBr_2$ zuzuschreiben ist.

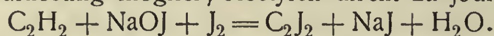
Tetrajodkohlenstoff. Die Verbindung, welche die Zusammensetzung CJ_4 hat, entsteht aus Tetrachlorkohlenstoff durch Ersatz des Chlors durch Jod mit Hilfe von Jodüberträgern, als welche Aluminiumtrijodid (Gustavson[393])) oder Bortrijodid (Moissan[394])) verwendet werden können. Ein stabiler Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, da nach Moissan die Verbindung schon bei 50° beginnt, sich unter Abscheidung von Jod zu zersetzen. CJ_4 kristallisiert in rubinroten Oktaedern, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Verbindung ist imstande, ihr Jod unter geeigneten Bedingungen gegen andere Halogene, Schwefel und Wasserstoff auszutauschen.

Tetrajodäthylen. Die Verbindung C_2J_4, welche als ein vollständig jodiertes Äthylen aufzufassen ist, bildet sich beim Erhitzen von Tetrajodkohlenstoff nach Moissan[395]) und aus Carbiden mit Jod (Maquenne[396]), Biltz[397])). Außerdem wird es nach V. Meyer und Pemsel[398]) bei der Zersetzung von Dijodacetylen durch Wärme und Licht neben Kohlenstoff gebildet. Äthylentetrajodid ist ein gelber Körper, der gegen 190° schmilzt, und bei gewöhnlicher Temperatur das spez. Gew. 4,38 hat[395]).

In der Wärme dissoziiert die Verbindung in Acetylendijodid und Jod. Da andererseits nach Maquenne und Taine[399]) die beiden Stoffe sich wieder zu dem Tetrajodid vereinigen, so müssen hier meßbare Gleichgewichte vorliegen. $C_2J_4 \rightleftarrows C_2J_2 + J_2$. Nach Schenck und Litzendorff[400]) ist die Verbindung bei 138° in Benzollösung zu 4 Proz. dissoziiert. In Äthylenbromidlösung geht die Spaltung bis ca. 8 Proz., so daß ein deutlicher Einfluß des Lösungsmittels zu erkennen ist. Die Erreichung des Gleichgewichtes wird durch den Einfluß des Lichtes katalysiert.

Dijodacetylen. Das vollständig jodierte Acetylen C_2J_2 entsteht außer auf die beschriebene Weise aus C_2J_4, direkt aus den Carbiden durch Jodjodkalium. Die kompliziert verlaufende Reaktion, welche sich durch die Gleichung $CaC_2 + 2J_2 = CaJ_2 + C_2J_2$ darstellen ließe, verläuft nach Biltz und Küppers[401]) so, daß sich zunächst ein Hypojodit bildet, in dessen Gegen-

wart erst Jod jodierend auf die Carbide wirkt. So ist es auch nur bei Gegenwart von Hypojoditlösung möglich, Acetylen direkt zu jodieren:



$$C_2H_2 + NaOJ + J_2 = C_2J_2 + NaJ + H_2O.$$

Darauf beruht auch die Darstellung des Körpers beim Durchleiten von Acetylen durch eine mit Jod und Kaliumjodid versetzte eisgekühlte Lösung von Kaliumhydroxyd.

Dijodacetylen ist ein weißer kristallisierter Körper, der bei 74° schmilzt. Er ist sehr flüchtig, sublimiert leicht und hat einen widerwärtigen stark reizenden Geruch[400]). Seine Dämpfe wirken giftig. Er ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

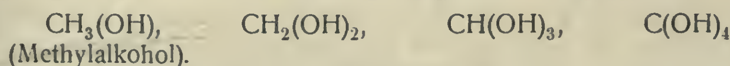
Das Dijodacetylen ist deshalb interessant, weil in der Verbindung nach Nef[402]) ein Kohlenstoffatom zweiwertig auftritt. Nef schließt das unter anderem aus der Tatsache, daß das Produkt bei der Behandlung mit alkoholischem Kali kleine Gasmengen liefert, welche aus einem Gemisch von Acetylen mit Kohlenoxyd bestehen. Er nimmt an, daß Dijodacetyliden, wie er den Körper nennt und dem er die Konstitution $J_2C = C$ zuerteilt, intermediär in Jod und den Rest $C = C$ zerfällt, der in einer komplizierten Reaktion zu der Entstehung von Kohlenoxyd mit alkoholischem Alkali Anlaß gibt. Der Körper riecht wie die Isonitrile, hat wie die Isocyanate eine große Affinität zum Sauerstoff, ist daher leicht selbstentzündlich und explosiv. Außerdem hat ein anderes wahres Jodacetylenderivat, das α-Jodallylen $CH_3 - C \equiv CJ$, gänzlich andere Eigenschaften. Weitere Beweise für die Nefsche Auffassung lieferte Lawrie[392a]).

Schenck und Litzendorff glauben die große Reaktionsfähigkeit des Dijodacetylens dadurch zu erklären, daß sie dem bei der Spaltung naszierenden Kohlenstoff andere Eigenschaften als der gewöhnlichen Kohle zuschreiben. Sie wird reaktionsfähiger. Man kann den Kohlenstoff dann direkt mit anderen Nichtmetallen, z. B. Chlor, vergleichen, welches mit Alkali Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure liefert. Reaktionsfähiger Kohlenstoff müßte unter denselben Bedingungen Acetylen und Ameisensäure geben. Die letztere könnte dann in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen. Durch eine Analogie, auf die Schenck und Litzendorff aufmerksam gemacht haben, scheint jedoch das Dijodprodukt nahe mit dem Kohlenoxyd verwandt zu sein. Nach Baeyer[403]) und V. Meyer und Pemsel[398]) geht es beim Erwärmen und am Licht in Tetrajodäthylen und Kohlenstoff über: $2C_2J_2 = C_2J_4 + 2C$. Diese Reaktion erinnert stark an die Spaltung des Kohlenoxyds: $2CO = CO_2 + C$. Durch reaktionskinetische Messungen wurde von Schenck und Litzendorff festgestellt, daß diese heterogene Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln (da sich während derselben fester Kohlenstoff abscheidet) nach der ersten Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu und wird durch Katalysatoren und Oberflächeneinflüsse verändert. Licht, dessen Einfluß unter blauen Lichtfiltern besonders stark ist, beschleunigt die Reaktion außerordentlich.

Die hier nicht angeführten einfachen und gemischten Kohlenstoffhaloide, wie C_2Br_6, C_2Br_4, C_6Br_6, CCl_3Br, $CClBr_3$, $C_2Cl_4Br_2$, $C_2Cl_2Br_2$, C_2ClBr_3, CCl_2J_2 und CCl_3J bieten nur geringeres allgemeines Interesse; sie gehören, wie die wasserstoffhaltigen Derivate, in das Lehrgebäude der organischen Chemie.

Hydroxyl- und Sauerstoffderivate der Kohlenwasserstoffe. Wenn die einzelnen Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch die OH-Gruppe ersetzt werden, so entstehen Derivate, welche in ihrem ganzen chemischen Verhalten zum Teil typisch als organische Verbindungen bezeichnet werden

müssen. Einige der organischen Derivate des Methans sollen jedoch hier besprochen werden. Wenn die Wasserstoffatome nacheinander durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, so ergeben sich folgende Verbindungen:



Da der positive Charakter des Kohlenstoffs und die positivierende Wirkung der negativen Hydroxylgruppen nicht groß genug ist (vgl. S. 33), bleiben mehrere Hydroxylverbindungen nicht in stabiler Verbindung mit dem Kohlenstoffatom. Dies wird erst möglich, wenn andere stärker negative Gruppen mit dem C verbunden sind, wie es in einigen organischen Verbindungen, z. B. der Mesoxalsäure, der Fall ist. Die drei letzten der angeführten Oxymethane sind daher nicht existenzfähig und zerfallen unter Wasserabgabe in



Der Methylalkohol ist der typische Vertreter der Alkohole, deren Eigenschaften durch die mit einem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe bedingt werden. Formaldehyd enthält die Aldehydgruppe $C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \backslash H\end{smallmatrix}$, und Ameisensäure die mit Wasserstoff verbundene Gruppe $C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \backslash OH\end{smallmatrix}$, welche als Carboxylgruppe bezeichnet wird und den charakteristischen Bestandteil einer großen Anzahl von organischen Säuren, der Carbonsäuren, ausmacht. Diese Verbindungen, ebenso wie die direkte Verbindung zweier Carboxylgruppen $\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}$, die ziemlich starke Oxalsäure, werden eingehender behandelt werden. Endlich die letzte wasserstofffreie Verbindung, das Kohlendioxyd, stellt das wichtigste anorganische Oxyd des Kohlenstoffs dar.

Alkohole. Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe ab. So entsteht z. B. aus dem Methan CH_4 der Methylalkohol CH_3OH, aus dem Äthan $CH_3 - CH_3$ der Äthylalkohol $CH_3 - CH_2OH$. Der Charakter der Verbindung wird durch den Eintritt eines Atoms Sauerstoff in den Kohlenwasserstoff in erheblicher Weise verändert. Da der Eintritt der negativen Hydroxylgruppe in die Kohlenstoffverbindung diese zu einer schwachen Säure macht, haben die Verbindungen vom Alkoholtypus die Eigenschaft, mit Alkalimetallen unter Entwicklung von Wasserstoff in salzartige Verbindungen, Alkoholate, überzugehen. $CH_3OH + Na = CH_3ONa + H$. Da dieselben sich jedoch von einer sehr schwachen Säure ableiten, so sind sie durch das in diesem Falle stärker saure Wasser zersetzlich. $CH_3ONa + H_2O = CH_3OH + NaOH$. Die Reaktion ist reversibel, das Gleichgewicht liegt jedoch fast völlig auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, so daß es nur bei Verwendung höchst konzentrierter Alkalilösungen möglich ist, geringe Mengen Alkoholat zu erhalten.

Die CH_3-Gruppe hat nun einen schwach positiven Charakter, welcher durch Kombination mit der Hydroxylgruppe etwas verstärkt wird. Die Hydroxylverbindung CH_3OH, der Methylalkohol, erhält dadurch außerdem die Eigen-

schaft einer schwachen Base. Das OH-Ion ist infolgedessen in geringem Maße beweglich und imstande, mit H-Ionen unter Wasserbildung zusammenzutreten. In wäßrigen Lösungen haben die Alkohole daher eine geringe Leitfähigkeit, welche offenbar mit der Dissoziation in $CH_3{}^{\cdot}$- und OH'-Ionen zusammenhängt. Mit Säuren sind sie zu einer Art Salzbildung befähigt, welche sich jedoch von der entsprechenden Reaktion zwischen starken Basen und Säuren quantitativ durch ihre äußerste Langsamkeit unterscheidet. Diese ist leicht verständlich aus der sehr schwachen elektrolytischen Dissoziation der Alkohole. Während jedoch die Neutralisation einer Säure mit einer Basis zu einem in weitem Maße dissoziierten Salz im Grunde als nichts anderes aufzufassen ist, als eine Wasserbildung aus den Ionen, verbunden mit einer sehr großen Wärmetönung, ist die Wärmetönung der Esterbildung eine sehr geringe, da die Dissoziation des Alkohols und des entstehenden Esters derjenigen des Wassers in der Größenordnung ungefähr gleichkommt. Wenn wir den Zusammentritt von Essigsäure mit Methylalkohol zu Methylacetat betrachten, der durch die Gleichung



$$CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$$

ausgedrückt wird, so gelangen wir von den praktisch undissoziierten Ausgangsmaterialien zu praktisch undissoziierten Endprodukten, es ist daher gleichgültig, ob wir annehmen, die Reaktion sei auf dem Wege über die Ionen erfolgt oder nicht. Die Gleichgewichtsbedingung ist durch den Ausdruck $K = \frac{(CH_3COOH)(CH_3OH)}{(CH_3COOCH_3)(H_2O)}$ gegeben. Es ist dies der klassische von Berthelot und Péan de St. Gilles[404]) untersuchte Fall eines chemischen Gleichgewichts. Da Verteilungsgleichgewicht zwischen den undissoziierten Bestandteilen in der flüssigen und Gasphase herrscht, so daß auch in letzterer ein Gleichgewicht zwischen den Dämpfen der Reaktionsteilnehmer besteht, ist es möglich, auf dieses die Nernstsche Theorie[294]) anzuwenden, aus welcher hervorgeht, daß an dem Gleichgewichte alle Komponenten mit merklichen Konzentrationen teilnehmen und daß es nahezu unabhängig von der Temperatur ist, da die Reaktion ohne Änderung des Volumens und mit einer sehr kleinen Wärmetönung verläuft, wie dies auch von Berthelot gefunden wurde.

Interessant ist das Verhalten der Alkohole bei der Mischung mit Wasser. Sowohl die bei der Vermischung auftretende Wärmetönung, als auch eine Reihe von physikalischen Konstanten der Gemische, welche sich nicht additiv aus denjenigen der Komponenten berechnen lassen, deuten darauf hin, daß sich Verbindungen zwischen Alkohol und Wasser bilden.

Als Ester der Halogenwasserstoffsäuren sind ganz analog die Halogenalkyle aufzufassen (siehe diese), die man sich aus Alkohol und den entsprechenden Säuren nach folgendem Reaktionsschema entstanden denken kann: $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$. Die Gleichgewichte liegen jedoch in diesen Fällen mehr zugunsten des Alkoholsäuregemisches, so daß man nur dann diese Reaktion zur Darstellung der Halogenderivate mit Vorteil verwenden kann, wenn man die entstehenden Stoffe stets aus der Reaktion durch Abdestillieren oder durch Absorptionsmittel entfernt. Die Reaktion verläuft in beiden Richtungen bei gewöhnlicher Temperatur äußerst träge, eine Erscheinung, die auch die relative Beständigkeit der Halogenalkyle in Berührung mit Wasser zu erklären vermag. Nur konzentrierte Lösungen der

Alkalihydroxyde vermögen die sehr schwach dissoziierten Verbindungen mit merklicher Geschwindigkeit wieder in die entsprechenden Alkohole überzuführen (verseifen).

Die Eigenschaften der Gruppe der Alkohole im allgemeinen und auch diejenigen ihres einfachsten Vertreters, des Methylalkohols, reihen diese Körper so entschieden in die organische Chemie ein, daß auf ein näheres Eingehen hier verzichtet werden muß.

Formaldehyd. Der Formaldehyd ist der einfachste Repräsentant der Gruppe der Aldehyde. Nach seinen Eigenschaften ist er unbedingt als eine organische Verbindung zu betrachten. Er soll hier jedoch aus dem Grunde beschrieben werden, weil er durch seine direkte Synthese aus Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd eng mit diesen verbunden ist. Außerdem zeigt er als erstes Glied der Aldehyde und Kohlehydrate, deren Synthese aus anorganischen Verbindungen durch ihn vermittelt wurde, doch so große Unterschiede von den anderen Vertretern dieser großen organischen Körperklassen, daß seine gesonderte Besprechung gerechtfertigt erscheint. Endlich sind gerade beim Formaldehyd eine Reihe von Polymerisationserscheinungen vom physikalisch-chemischen Standpunkt sehr eingehend untersucht worden, wie sie in analoger Weise bei einer Anzahl einfacher Kohlenstoffverbindungen, besonders bei den Stickstoffverbindungen, wiederzukehren scheinen, dort aber noch ziemlich unaufgeklärt sind.

Der Formaldehyd hat die Formel CH_2O und das Molekulargewicht 30. Wasserstoff und Sauerstoff sind direkt mit dem Kohlenstoffatom verbunden: $O=C=H_2$. Nach den Versuchen von Jahn[405]) entsteht die Verbindung direkt aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm in geringer Menge. Aus Kohlendioxyd, Wasserstoff und Wasser bildet sie sich unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung (Brodie[406]), Losanitsch und Jovitschitsch[407]), de Hemptinne[408]), Bach[409]), Chapman und Holt[410]), Berthelot[411]), Loeb[412])). Wenn in einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasser oder von CO_2 und H_2 ein Platindraht zu heller Weißglut erhitzt wird, bildet sich Formaldehyd.[410]) Seine technische Darstellung geschieht durch unvollständige Oxydation des Methylalkohols. Ob das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure in den grünen Pflanzen durch das Licht Formaldehyd ist, wie Baeyer[413]) zuerst vermutete, ist noch nicht sicher erwiesen (Euler[414]), Loeb[412]). Usher und Priestley[412a]), Baur[412b])).

Der Formaldehyd wird gewöhnlich in wäßrigen Lösungen in den Handel gebracht, welche jedoch von der Darstellung her noch beträchtliche Mengen Methylalkohol zu enthalten pflegen (8—20 Proz.). Die Darstellung reiner Formaldehydlösungen geschieht am besten nach dem Vorschlag von Cambier und Brochet[415]) durch Zersetzung des ebenfalls technisch dargestellten Polymerisationsproduktes des Formaldehyds, des (fälschlich sogenannten) „Trioxymethylens" durch Wärme und Auffangen der Dämpfe in eisgekühltem Wasser. Da die Dämpfe leicht Neigung zeigen, sich wieder zu polymerisieren, verdünnt man sie zweckmäßig, indem man einen langsamen Stickstoffstrom durch den Apparat streichen läßt.

Physikalische Eigenschaften. Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von stechendem Geruch und normaler Dampfdichte, das sich bei -21^0 zu einer Flüssigkeit verdichtet[416]) und bei -92^0 erstarrt[417]). Die Dichte der Flüssigkeit ist bei $-80^0 = 0{,}9172$ und bei

$-20^0 = 0,8153$. Der verflüssigte Formaldehyd ist sehr unbeständig und polymerisiert sich in der Nähe seines Siedepunktes mit knatterndem Geräusch[416]. Die Wärmetönungen des Formaldehyds wurden von Delépine[418]) für das Polymerisationsprodukt, das „Trioxymethylen", bestimmt. Verbrennungswärme = 122900 cal, Bildungswärme: (gasförmig) = 25400 cal, (flüssig bei -20^0) = 40400 cal, (gelöst) = 40400 cal. Bei der Polymerisation zu Paraformaldehyd werden + 2,1 Cal frei. Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Formaldehyds ist nach den Annahmen von Walden[419]) = ca. 71.

Besonders interessant ist das Verhalten des Formaldehyds in seiner Lösung in Wasser, in dem er sich, ebenso wie in organischen Lösungsmitteln, leicht löst. Hierüber liegt eine sehr ausführliche Untersuchung von Auerbach und Barschall[420]) vor. Durch Einleiten von Formaldehydgas in kaltes Wasser kann man Lösungen bis zu etwa 37 Proz. CH_2O erhalten. Dann ist jedoch der weiteren Anreicherung durch die Abscheidung fester Polymerer eine Grenze gesetzt. Die höchste vorübergehend erreichte Konzentration war 55 Proz. In den Lösungen ist Formaldehyd, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode hervorgeht, im wesentlichen im Gleichgewicht mit einem trimolekularen Aldehyd enthalten, wobei für beide Molekelarten Hydratbildung wahrscheinlich ist $3(CH_2O \cdot H_2O) \rightleftarrows (C_3H_6O_3 \cdot H_2O) + 2H_2O$. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{(CH_2O \cdot H_2O)^3}{(C_3H_6O_3 \cdot H_2O) \cdot (H_2O)^2}$ ist bei $0^0 = 26,4 \cdot 10^{-3}$. Hiernach läßt sich der Gehalt an den beiden Hydraten für alle Konzentrationen berechnen. Wie zu erwarten, nimmt die Dissoziation der trimolekularen Verbindung in die einfachen Moleküle mit der Temperatur etwas zu. Dies konnte jedoch nur qualitativ festgestellt werden, da die eigentlichen Messungen der Eigenart der Gefriermethode entsprechend nur nahe bei 0^0 ausgeführt werden können. Hier kann jedoch von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß die Umwandlungen nicht in unmeßbar kleiner Zeit stattfinden, wie z. B. bei Ionenreaktionen, sondern daß sie wegen der so charakteristischen Reaktionsträgheit der Kohlenstoffverbindungen ziemlich langsam erfolgen. Es ist daher möglich, das sich bei höheren Temperaturen einstellende Gleichgewicht durch schnelles Abkühlen auf 0^0 noch einige Zeit festzuhalten, weil die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Abkühlung sehr schnell abnimmt.

Die spezifischen Gewichte wäßriger Formaldehydlösungen wurden bei 18^0 bestimmt. (Auszug)

g CH_2O in 100 ccm Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gew.
2,24	2,23	1,0054
11,08	10,74	1,0311
19,89	18,82	1,0568
30,17	27,80	1,0853
41,87	37,53	1,1158

Die wäßrigen Lösungen von Formaldehyd zeigen die merkwürdige Erscheinung, daß sie sich beim Destillieren konzentrieren, während andererseits der Siedepunkt bei steigender Konzentration abnimmt. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist der Siedepunkt von einem Gehalt von ca. 30 Volumprozent CH_2O an konstant.

Vol. Proz. CH_2O	korr. Barometer	korr. Siedepunkt
3,00	765,2	100,1
9,13	765,2	99,7
20,39	763,0	99,3
30,16	763,9	99,1
41,87	763,2	99,1
ca. 50	763,2	99,0

Es folgt hieraus also das Paradoxon, daß beim Destillieren einer wäßrigen Formaldehydlösung ein höher siedender Anteil in die Vorlage übergeht, und ein niedriger siedender zurückbleibt. Es liegt hier ein Widerspruch gegen den Satz von Konowalow[421]) vor, nach welchem bei der Verdampfung eines Gemisches die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich so ändern muß, daß ihre Dampfspannung sich verkleinert. Eine Lösung, bei der diese Bedingung nicht erfüllt ist, wie hier beim Formaldehyd, stellt ein instabiles System dar. Tatsächlich befindet sich eine Formaldehydlösung, welche sich beim Destillieren konzentriert, niemals im Gleichgewicht, da die Umwandlung der verschiedenen Hydrate und Polymeren ineinander auch bei Siedehitze nicht unendlich schnell erfolgt. Auch der Verlauf der Partialdruckkurve des gasförmigen Formaldehyds bei verschiedenen Konzentrationen der wäßrigen Lösungen deutet Anomalien an, die vielleicht ebenfalls aus einer Verzögerung bei der Einstellung der Gleichgewichte und aus der Tatsache zu erklären ist, daß in der wäßrigen Lösung nicht die freie Verbindung, sondern verschiedene Hydrate enthalten sind.

Nach den Versuchen von H. und A. Euler[422]) und Auerbach[423]) haben die wäßrigen Lösungen von Formaldehyd schwach sauren Charakter, da bei ihrem Vermischen mit Natronlauge Hydroxylionen aus der Lösung verschwinden. Man kann sich vorstellen, daß hierbei Formaldehyd und Hydroxylion zu einem komplexen Anion zusammentreten:



$$H_2CO + OH' = H_2C(OH)O'$$

Die dieser Reaktion entsprechende Komplexkonstante ist $= 17,7$. Hieraus berechnet sich die Dissoziationskonstante des Formaldehyds bei 0^0:

$$K = \frac{(H_2C(OH)O') \cdot (H^{\cdot})}{(H_2CO)} = 2,1 \cdot 10^{-14}.$$

Die Eigenschaften des Formaldehyds als Säure ordnen sich demnach zwischen die beiden anderen Sauerstoffverbindungen des Methans ein, den Methylalkohol, H_2CHO/H, dessen Dissoziationskonstante unmeßbar klein ist, und die Ameisensäure $HCOO/H$ ($K =$ ca. 10^{-3}).

Chemische Eigenschaften. Sehr charakteristisch ist die Fähigkeit des Formaldehyds sich zu polymerisieren. Die Beziehungen zwischen den einzelnen polymeren Formen, welche teilweise schon vor der Entdeckung des monomolekularen Formaldehyds durch Hofmann[424]) bekannt waren, wurden von Auerbach und Barschall aufgeklärt. Danach gibt es 6 verschiedene Polymere, von denen eines nach seiner Dampfdichte die trimolekulare Formel hat. Die anderen, deren Molekulargewichte wegen der mangelnden Beständigkeit ihrer Dämpfe noch nicht ermittelt wurden, unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, ihren Dampfdruck und die Geschwindigkeit, mit der sie ineinander übergehen. Ihre Eigenschaften sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Polymeren

	Name	Zusammensetzung	Äußere Beschaffenheit	Schmelzpunkt	Siedepunkt
1	Paraformaldehyd	$(CH_2O)_n + xH_2O$	amorph, kolloidal	etwa 150—160°	—
2	α-Polyoxymethylen	$(CH_2O)_n$	undeutlich kristallinisch	163—168°	unt. d. Schmelzp.
3	β-Polyoxymethylen	$(CH_2O)_n$	deutlich kristallinisch	163—168°	"
4	γ-Polyoxymethylen	$(CH_2O)_n$	deutlich kristallinisch	163—165°	"
5	δ-Polyoxymethylen	$(CH_2O)_n$	undeutlich kristallinisch	169—170°	üb. d. Schmelzp.
6	α-Trioxymethylen	$C_3H_6O_3$	schön kristallisiert, weiche Kristalle	63—64°	114,5°

Hierzu ist noch folgendes zu bemerken. Paraformaldehyd ist diejenige Form, welche sich beim Konzentrieren der wäßrigen Lösungen von Formaldehyd abscheidet. Er stellt ein amorphes Pulver mit einem je nach den inneren und äußeren Umständen schwankenden Wassergehalt dar. Die vier verschiedenen Polyoxymethylene sind kristallinische Produkte, die aus Formaldehydlösungen durch Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen abgeschieden werden[420]). Es hat den Anschein, als ob das δ-Polyoxymethylen das stabilste Produkt bei gewöhnlicher Temperatur darstellt, in das die drei anderen allmählich übergehen. Es steht dies im Einklang damit, daß es bei gewöhnlicher Temperatur den niedrigsten Dampfdruck und die geringste Löslichkeit in Wasser hat. Aus dieser Eigenschaft sind aber nach den Regeln der Thermodynamik nur dann Schlüsse auf die Stabilität verschiedener isomerer oder polymerer Verbindungen zu ziehen, wenn die betrachteten Verbindungen identische Dämpfe und identische Lösungen haben. Die letztere Bedingung scheint erfüllt zu sein, da die wäßrigen Lösungen der verschiedenen Polyoxymethylene in ihren Eigenschaften den Formaldehydlösungen derselben Konzentration entsprechen. Anders ist es dagegen mit den Dämpfen. Bei hohen Temperaturen von ca. 200° vergrößert sich z. B. die Dampfdichte der β- und γ-Form, während sich die der δ-Form verkleinert. Es scheint also Neigung zur Einstellung eines Gleichgewichts zu bestehen, welches jedoch bei der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit experimentell noch nicht erreicht wurde. Noch weniger ist dies bei gewöhnlicher Temperatur der Fall. Die tensimetrisch bei 25 und 37,5° verfolgte Einstellung des Dampfdruckes über den verschiedenen Polyoxymethylenen führte auch nach vielen Monaten noch nicht zu konstanten Werten. Die festen Polyoxymethylene wandeln sich mit verschiedener Geschwindigkeit in die δ-Form um. Wir treffen hier auf Geschwindigkeitsphänomene, ähnlich wie beim Kohlenstoff selbst, dessen amorphe Modifikation sicher kein einheitlicher Stoff ist, sondern als eine Mischung

des Formaldehyds.

Löslichkeit in Wasser (g in 100 ccm Lösg.) bei 18°	25°	Löslichkeit in Alkohol oder Äther	Dampfdichte (mittleres Molek.-Gewicht) bei 100°	184°	198°	218°	224°	Verhalten beim Erhitzen auf 100°	Reaktion mit Natriumsulfitlösung
20–30 %	—	unlöslich	—	—	—	—	29	unverändert	tritt ein
11 %	11 %	„	—	32	—	—	31	„	„
3,3 %	etwa 4 %	„	—	32, langsam zunehmend				Umwandlung in γ-P.	„
< 0,1 %	„ 0,1 %	„	—	40–60		—	—	Umwandlung in δ-P.	tritt nicht ein
praktisch unlöslich		„	—	—	190–240, langsam abnehmend		—	unverändert	„
17,2 %	21,1 %	leicht lösl.	90					„	„

verschiedener Formen aufzufassen ist, welche sich außerordentlich langsam ineinander umwandeln, um schließlich in die dichteste und wohl auch höchstmolekulare Form überzugehen. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß das δ-Polyoxymethylen das höchste Molekulargewicht der Polymeren des Formaldehyds hat.

Gänzlich von den anderen Formen verschieden ist das von Pratesi[425]) entdeckte α-Trioxymethylen, welches beim Destillieren von Formaldehydlösungen unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln erhalten werden kann. Die Substanz, deren Eigenschaften in der Tabelle enthalten sind, unterscheidet sich dadurch von allen anderen Formen, daß es weder die Aldehyd- noch die Ketonreaktionen gibt. So wurde ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nicht reduziert. Bei 135° geht α-Trioxymethylen sehr langsam, bei höherer Temperatur schneller in Formaldehyddampf über. Bei tiefer Temperatur bleibt der Dampf unverändert und hat die dem Mol.-Gew. 90 entsprechende Dichte; ebenso ist in wäßriger Lösung die Verbindung selbst beim Kochen beständig und vom konstanten Molekulargewicht 90. Der Dampfdruck ist bei 25° = 12,6 und bei 37,5° = 30,3 mm Hg. Es berechnet sich hieraus die Sublimationswärme zu 13100 cal pro Mol. Die Kristalle sind äußerst biegsam, verflüchtigen sich leicht und haben einen schwachen chloroformartigen Geruch.

Die chemische Formel der Verbindung ist $(CH_2O)_3$. Der Stoff ist gegen chemische Angriffe sehr beständig, so daß er vielleicht eine ringförmige Struktur besitzt. (Für das nächsthöhere Homologe des Formaldehyds, den Acetaldehyd wurde in einer sehr eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchung von Hollmann[426]) das vollständige Konzentrationstemperaturdiagramm für ein System aus zwei Komponenten Acetaldehyd-Paraldehyd realisiert.)

Entsprechend der Bildung des Formaldehyds aus Kohlenoxyd und Wasserstoff findet nach den Versuchen von Bone und Smith[427]) bei hohen Temperaturen ein Zerfall in die beiden Komponenten statt. Wahrscheinlich durch

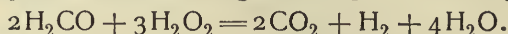
sekundäre Einwirkung von Wasserstoff auf CO bildet sich dabei auch etwas Methan, dessen Menge mit steigender Temperatur abnimmt.

Als einfachster Vertreter der Aldehyde zeigt Formaldehyd typisch alle Aldehydreaktionen, welche im wesentlichen in seinen ausgeprägten reduzierenden Eigenschaften begründet sind: $H_2CO + O = HCOOH$. Kaliumpermanganat (unter CO_2-Bildung) und Wasserstoffperoxyd werden sehr schnell reduziert, ebenso Ferricyanwasserstoffsäure, heiße Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber als Pulver oder als Spiegel. Bei der Reduktion von Wasserstoffsuperoxyd und von Bariumsuperoxyd entsteht Ameisensäure und Wasserstoff[428, 429].



$$2\,CH_2O + H_2O_2 = 2\,HCOOH + H_2.$$

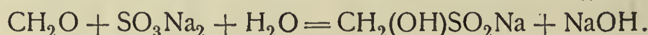
Bei erhöhter Temperatur bildet sich gleichzeitig Kohlendioxyd:



$$2\,H_2CO + 3\,H_2O_2 = 2\,CO_2 + H_2 + 4\,H_2O.$$

Durch Reduktionsmittel geht Formaldehyd in Methylalkohol über[430]. Im Formaldehyd ist der Sauerstoff sehr beweglich und tritt leicht mit zwei Wasserstoffatomen eines anderen Moleküls unter Wasserbildung zusammen. Es ist auf diese Weise möglich, den Kohlenstoff des Aldehyds mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu verbinden. Hierauf beruht im wesentlichen die Verwendung des Aldehyds in der organischen Synthese.

Analyse. Der Nachweis des Formaldehyds kann durch eine der gewöhnlichen Aldehydreaktionen geschehen, doch gibt es eine große Anzahl für Formaldehyd typischer Farbreaktionen, von denen die schärfste (Polenske[433b]) noch 1 Teil in 250000 Teilen nachzuweisen gestattet[431—433a]. Zur quantitativen Bestimmung werden titrimetrische Methoden benutzt, von denen eine ältere darauf beruht, daß 6 Mole Formaldehyd mit 4 Molen Ammoniak zu einer Verbindung Hexamethylenamin $(CH_2)_6N_4$ zusammentreten. Überschüssiges Ammoniak wird zurücktitriert[434—436]. Eine exaktere neuere Bestimmungsweise beruht darauf, daß Formaldehyd mit sekundärem Natriumsulfit unter Bildung von Natriumhydroxyd reagiert (Lumière und Seyewetz[437]):



$$CH_2O + SO_3Na_2 + H_2O = CH_2(OH)SO_2Na + NaOH.$$

Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen kann man nach dieser Methode den Formaldehyd alkalimetrisch bestimmen. Nach der Romijnschen[438] Jodmethode, welche auf der Oxydation von Formaldehydlösungen durch Jod zu Formiat unter Zusatz von Alkali beruht, lassen sich noch sehr kleine Mengen quantitativ ermitteln. Betreffs der genaueren Beschreibung dieser und anderer Methoden sei auf die Arbeit von Auerbach und Barschall[420] sowie Fresenius und Grünhut[438a] verwiesen.

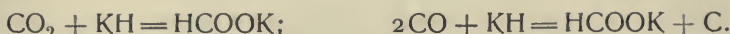
Ameisensäure. Die Ameisensäure ist als der einfachste Vertreter der Carbonsäuren aufzufassen. Sie soll hier besprochen werden, weil sie erstens durch direkte Synthesen mit einfachen anorganischen Kohlenstoffverbindungen verbunden ist, und weil sie durch einige Eigenschaften vom physikalisch-chemischen Standpunkt von Interesse ist.

Bildung. Durch Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium bildet sich nach Kolbe und Schmidt[439] Kaliumformiat und Carbonat.



$$3\,CO_2 + 4\,K + H_2O = 2\,HCOOK + CO_3K_2.$$

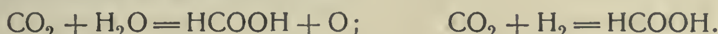
Die direkte Bildung von Formiat wird nach Moissan[440] durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkalihydrid bewirkt. Bei Verwendung von Kohlenoxyd wird gleichzeitig Kohlenstoff abgeschieden.



$$CO_2 + KH = HCOOK; \qquad 2CO + KH = HCOOK + C.$$

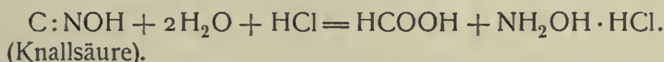
Zur Einleitung der Reaktion sind geringe Spuren Feuchtigkeit nötig (Dampf über Eis von —85°).

Die Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxyd und Wasser unter Abspaltung von Sauerstoff ist eine stark endotherme Reaktion. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Zuführung von Energie möglich, welche durch die dunkle elektrische Entladung (Losanitsch und Jovitschitsch[441]), Loeb[442])) und vielleicht auch durch Lichtstrahlung geliefert werden kann. Unter denselben Bedingungen findet auch die direkte Vereinigung von Kohlendioxyd mit feuchtem Wasserstoff statt.



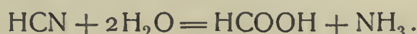
$$CO_2 + H_2O = HCOOH + O; \qquad CO_2 + H_2 = HCOOH.$$

Ameisensäure zerfällt bei hoher Temperatur in Kohlenoxyd und Wasser. Die dieser Zersetzung entsprechende direkte Synthese aus den beiden Komponenten ist direkt nicht durchgeführt worden, da offenbar die treibende Kraft dieser Reaktion nicht groß genug ist, um die Trägheit, die wie immer bei den Kohlenstoffverbindungen sehr groß ist, zu überwinden. Wenn man aber die Konzentration der Ameisensäure durch Salzbildung stark herabsetzt, so findet die Reaktion mit Kalilauge bei 100° und mit Natronkalk bei 200—220° unter Bildung von Formiat leicht statt (Berthelot[443]), Geuther[444]), Merz und Tibiriça[445])). Diese Methode wird neuerdings technisch verwertet. Ebenso wie aus dem Kohlenoxyd bildet sich die Ameisensäure aus anderen Verbindungen, in denen der Kohlenstoff zweiwertig auftritt, durch Verseifung und Wasseranlagerung. Hierher gehören z. B. die Isonitrile oder Carbylamine und die Knallsäure:



$$C{:}NOH + 2H_2O + HCl = HCOOH + NH_2OH \cdot HCl.$$
(Knallsäure).

Aus Cyanwasserstoffsäure, welche als das Nitril der Ameisensäure aufzufassen ist, entsteht die Muttersubstanz durch Verseifung:



$$HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3.$$

Chloroform geht durch dieselbe Operation zunächst in eine unbeständige Orthoameisensäure (Trioxymethan), (vgl. S. 119), über welche dann unter Wasserabgabe Ameisensäure liefert:



$$CHCl_3 + 3H_2O = [CH(OH)_3] + 3HCl; \; [CH(OH)_3] = HCOOH + H_2O.$$

Diese Verseifung geschieht bei Gegenwart von Alkali.

Zur Darstellung der Ameisensäure erwärmt man am besten Oxalsäure, welche sich dabei auf zweierlei Weise zersetzen kann:



$$(COOH)_2 = (1)\,HCOOH + CO_2 = (2)\,CO + H_2O + CO_2.$$

Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie überwiegend nach der zweiten Gleichung, erwärmt man sie dagegen mit Glyzerin in einem Destillationsapparat auf 100—110°, so bildet sich in reichlichem Maße Ameisensäure. Als Zwischenprodukt entsteht dabei der Monoameisensäureester des Glyzerins.

Wasserfreie Säure erhält man durch Zersetzung des Bleisalzes mit trocknem Schwefelwasserstoff. Sie ist durch Ausfrieren zu reinigen.

Physikalische Eigenschaften. Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, welche auf die

Haut ätzend wirkt und schmerzhafte, eiternde Blasen erzeugt. Die Dichte ist nach Schiff[446]) bez. auf Wasser von 4° bei:

t =	0	11,4	15,3	19,8	32,8	100,3°
s =	1,244	1,2308	1,2256	1,2201	1,2029	1,117.

Die Dampfdruckkurve der Ameisensäure ist ähnlich wie die des Wassers. Von Kahlbaum[447]) wurden die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bestimmt:

p =	24,84	32,58	49,66	74,54	760,00 mm
Siedep. =	21,8	24,6	30,5	37,6	100,6°.

Von Richardson[448]) wurden die zu bestimmten Dampfdrucken gehörigen Temperaturen ermittelt. Zum Vergleich sind die Werte für Wasser beigefügt.

p	100	200	300	400	500	600	700	750 mm
t	46,9	63,1	74,1	82,8	89,5	94,5	98,9	101°
(t (Wasser)	51,7	66,5	75,9	82,9	88,7	93,5	97,7	99,6°).

Außerdem sind noch von neueren Messungen diejenigen von Schmidt[449]) zu nennen:

t =	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
p =	19,0	32,0	52,1	82,3	126,4	189,2	276,0	393,4	548,7	749,0 mm.

Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck liegt bei 100,6°, fast genau bei derselben Temperatur, wie der des Wassers. Die kritischen Daten der Ameisensäure wurden nicht direkt bestimmt, sondern von Heilborn[450]) auf Grund der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände berechnet. Die Werte sind jedoch wohl mit Sicherheit nicht richtig, da nach den kritischen Betrachtungen von Nernst gerade bei so stark assoziierten Substanzen, wie es die Ameisensäure ist, die einfachen Annahmen nicht zutreffen.

Bei Abkühlung erstarrt die Ameisensäure zu einer farblosen Kristallmasse, welche nach Pettersson und Ekstrand[451]) bei 8,43° schmilzt. Die Dampfdruckkurve für die feste Ameisensäure wurde von Kahlbaum bestimmt und mit der für die flüssige Säure verglichen.

t =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9°
p (fest) =	—	8,8	9,7	10,6	11,6	12,8	14,1	15,5	17,0°	—
p (flüss.) =	10,6	11,3	12,1	12,9	13,7	14,5	15,4	16,4	17,5	18,6 mm.

Die spezifische Wärme der flüssigen Ameisensäure nimmt mit steigender Temperatur langsam ab. Nach Massol und Guillot[452]) ist sie zwischen

3 und 26° (flüss.) = 0,514,
3 „ 7° (flüss.) = 0,544,
—5 „ +5° (fest) = 0,656.

Die Verdampfungswärme wurde direkt bestimmt von Favre und Silbermann[453]) = 120,7 cal und von Brown[454]) = 120,37 cal pro Gramm. Wenn man nach dem Verlauf der Dampfdruckkurve die molekulare Verdampfungswärme berechnet, wozu einige von Raoult[455]) in der Nähe des Siedepunktes bestimmte Werte benutzt wurden, so ergibt sich die molekulare Verdampfungswärme q = 8500 cal, was durch den Vergleich mit den kalorimetrischen Bestimmungen einer Assoziation von 1,53 im Dampf entspricht. Diese anomale Dampfdichte, welche schon von Bineau[455a, 455b]) beobachtet worden ist, findet sich bei den höheren Homologen der Ameisensäure, Essigsäure, Propion-

säure usw. in ausgesprochenem Maße wieder (vgl. Gibbs[455a]). Die molekulare Siedepunktserhöhung in Ameisensäurelösungen wurde von Bruni und Berti[456]) = 34 gefunden, woraus die Verdampfungswärme 82,1 cal pro Gramm berechnet wurde. Dieser Wert steht allerdings mit dem kalorimetrisch ermittelten in sehr schlechter Übereinstimmung.

Die latente Schmelzwärme der Ameisensäure wurde von Pettersson[457]) und Berthelot[458]) auf kalorimetrischem Wege zu 57,38 und 52,61 cal pro Gramm bestimmt. Aus der kryoskopischen Konstante, welche von Raoult[459]) = 28 und von Zanninovich-Tessarin[460]) = 27,7 ermittelt wurde, erhält man in guter Übereinstimmung 56,4 und 57,0 für die Schmelzwärme. Wenn man aus den Zahlenwerten von Kahlbaum[447]) für die Dampfdrucke der unterkühlten und festen Ameisensäure die molekulare Verdampfungswärme 9480 cal und die Sublimationswärme 14300 cal berechnet, so ergibt sich als Differenz die molekulare Schmelzwärme 4820 cal, nach welcher also der Ameisensäuredampf unter Zugrundelegung des kalorimetrisch bestimmten Wertes von Pettersson in der Nähe des Schmelzpunktes den Assoziationsfaktor 1,83 hat.

Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wurde von Berthelot und Matignon[461]) = 61700 cal, von Thomsen[462]) für flüssige Säure = 64000 cal bestimmt. Hieraus ergibt sich mit der Verdampfungswärme 5500 cal für 1 Mol = 46 g Ameisensäure der Wert 69500 cal für die gasförmige Verbindung. Jahn[463]), der gelöste Ameisensäure im Eiskalorimeter elektrolysierte, wobei die Säure glatt in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt, erhielt so für die gelöste Substanz die Verbrennungswärme 62600 cal, und da die Lösungswärme Null ist, ergibt sich für die gasförmige Verbindung, der mit dem vorigen gut übereinstimmende Wert 68000 cal. Aus diesem Wert berechnet sich die Bildungswärme aus Diamant für die gasförmige Ameisensäure zu 94600 cal, für die flüssige zu 100100 cal und für die feste zu 102700 cal. Es folgt hieraus, daß die Bildung der gasförmigen Verbindung aus Kohlendioxyd und Wasserstoff praktisch ohne Wärmetönung verläuft, so daß, wenn man diese Reaktion in bekannter Weise als ein Dissoziationsgleichgewicht auffaßt, nach der Nernstschen Gleichgewichtsbedingung sich voraussehen läßt, daß es bei allen Temperaturen völlig zugunsten von Wasserstoff und CO_2 liegt.

Wenn man sich die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasserdampf zerfallen denkt, so ergibt sich für diese Reaktion $HCOOH = CO + H_2O$ (Dampf) die negative Wärmetönung von —1000 cal. Nach der Nernstschen Gleichung läßt sich hier voraussehen, daß Ameisensäuredampf bei gewöhnlicher Temperatur schon in merklicher Weise in Wasserdampf und Kohlenoxyd dissoziiert ist. Die Berechnung dieser Verhältnisse wird besonders wegen der Assoziation der Ameisensäure vorläufig nicht exakt durchzuführen sein. Daß die Berechnungen aber in der Größenordnung wohl zutreffen, geht aus der Synthese hervor, die unter günstigen Umständen aus CO und H_2O direkt, aus CO_2 und H_2 aber nur unter Zuführung großer Energiemengen von außen möglich ist.

Der Brechungsexponent der Ameisensäure wurde von Landolt[464]) für die Linien: H = 1,38041, für F = 1,37643 und für C = 1,36927 bestimmt. Die Absorption wurde von Abney und Festing[465]), Spring[466]) und Hartley und Huntington[467]) ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante der Ameisensäure ist sehr groß, fast so groß wie die des Wassers. Thwing[468]) fand bei

15° 62 und Drude[469]) bei 16° 58,3 für die flüssige Säure, während er für die feste Säure den viel kleineren Wert 19 bei 2° bestimmte.

Der große Wert für die Dielektrizitätskonstante hängt mit der starken Assoziation der Ameisensäure in flüssigem Zustand zusammen. Der Assoziationsfaktor wurde von Ramsay und Shields[470]) nach der Methode von Eötvös[471]) zwischen 16 und 46° = 3,61 und zwischen 46 und 78° = 3,13 gefunden. Hiermit steht die Eigenschaft der Ameisensäure im Zusammenhang, gelöste Substanzen in weitgehendem Maße zu dissoziieren. Dies zeigt sich sowohl bei Gefrierpunktsbestimmungen in Ameisensäurelösungen, als auch bei Leitfähigkeitsmessungen. Zanninovich-Tessarin[460]) beobachtete, daß nach beiden Methoden KCl, NaCl, NH_4Cl, LiCl, KBr, NaBr und NH_4Br weitgehende elektrolytische Dissoziation zeigen. Essigsäure und Trichloressigsäure waren normal und Chlorwasserstoffsäure, die in wäßrigen Lösungen als starke Säure vollständig in ihre Ionen zerfallen ist, zeigt in Ameisensäure das doppelte Molekulargewicht. Die Leitfähigkeit der Ameisensäure ist sehr vom Wassergehalt abhängig. Sie sinkt mit steigendem Grad der Reinheit. Der kleinste gefundene Wert ist 0,31. (Vgl. außerdem Raoult[459]), Bruni und Berti[456]).)

Ameisensäure und Wasser. Mit Wasser ist Ameisensäure in allen Verhältnissen mischbar. Es sind keine Anhaltspunkte vorhanden, bestimmte Hydrate in der Lösung anzunehmen, denn die früher von Roscoe[472]) aufgefundenen Lösungen mit konstantem Siedepunkt sind hylotrope Phasen, welche ihre Zusammensetzung mit dem Druck ändern.

Druck	konst. Siedep.	Proz. Wasser
760 mm	107,1°	22,5
1350 „	124,1°	20,0
1830 „	134,6°	16,8

Die Dampfdrucke der wäßrigen Ameisensäurelösungen wurden von Konowalow[473]) untersucht.

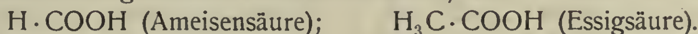
In wäßriger Lösung hat die Ameisensäure die Eigenschaften einer mittelstarken einbasischen Säure. Von Ostwald[474]) wurden Leitfähigkeitsmessungen bei 25° angestellt und die Dissoziationsgrade α nach dem Verdünnungsgesetz berechnet.

V (Liter)	Λ	100 α	100 k
8	16,20	4,05	0,0214
32	31,15	7,79	0,0206
128	59,10	14,76	0,0200
1024	143,1	35,80	0,0195
	$\Lambda_0 = 400$		0,0205.

Wie ersichtlich, fällt die Dissoziationskonstante mit steigender Verdünnung. Dasselbe wurde von Arrhenius[475]) und Jahn[476]) für verschiedene Temperaturen beobachtet. Es hängt dies offenbar mit sekundären Oxydationserscheinungen an den platinierten Elektroden zusammen. Den Einfluß des Druckes bestimmte Fanjung[477]). Von Otten[478]) wurde die Leitfähigkeit von Ameisensäurelösungen von 4—100 Proz. bei 18° gemessen und dabei ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit von 103,8 Ohm^{-1} bei 29,83 Gew.-Proz. aufgefunden. Arrhenius[479]) bestimmte den Einfluß von zugesetzten

Nichtelektrolyten auf die elektrolytische Dissoziation der Ameisensäurelösungen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Ameisensäure ist bei 25° = 54,5 (Bredig[481]), Franke[482])), bei 18° = 47 (Kohlrausch[483])). Die Dissoziationswärme der Ameisensäure beträgt nach v. Steinwehr[480]) bei 13,07° = 366 cal. Von Jones[484]) wurde der Einfluß des stark assoziierten Wassers auf die in flüssigem Zustand assoziierte Ameisensäure untersucht und dabei festgestellt, daß in Mischungen von zwei assoziierten Substanzen die Assoziation der Komponenten in der Mischung viel kleiner ist, als für sich allein. Die Salze der Ameisensäure, die Formiate, sind alle in Wasser leicht löslich.

Chemische Eigenschaften. Die Eigenschaften der Ameisensäure sind durch ihre Stellung unter den Oxydationsprodukten des Methans bedingt. Sie stellt das erste Reduktionsprodukt des Kohlendioxyds und das vorletzte Oxydationsprodukt des Methans dar. Sie geht sehr leicht in Kohlendioxyd über und hierauf beruhen ihre Eigenschaften als stark reduzierend wirkendes Reagens. Sie unterscheidet sich dadurch sehr charakteristisch von allen homologen Fettsäuren, in denen das nicht als Ion abspaltbare Wasserstoffatom der Ameisensäure durch ein organisches Radikal ersetzt ist, wie z. B. bei der Essigsäure:

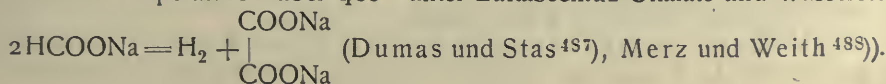


$H \cdot COOH$ (Ameisensäure); $H_3C \cdot COOH$ (Essigsäure).

Bei letzterer muß zur vollständigen Oxydation eine Kohlenstoffbindung getrennt werden und dieser Reaktion stehen wegen der großen Reaktionsträgheit der Kohlenstoffverbindungen beträchtliche Widerstände entgegen, bei ersterer findet der Übergang des Wasserstoffatoms in eine Hydroxylgruppe sehr leicht statt. Außerdem ist die Ameisensäure als ein Oxyformaldehyd $HO \cdot COH$ aufzufassen, bei dem sich die typisch reduzierenden Eigenschaften der Aldehydgruppe wiederfinden. Bei diesen Reduktionen wird aus Silberlösungen und anderen Edelmetallösungen beim Erwärmen das Metall ausgefällt, Quecksilberoxyd scheidet beim Erhitzen mit Ameisensäure Quecksilber ab, Mercurisalze werden zuerst zu Mercurosalzen und dann zu metallischem Hg reduziert. Dabei geht die Ameisensäure unter Entwicklung von 62600 Cal in CO_2 und H_2O über.

Über die Wärmetönungen bei den anderen Zersetzungen der Ameisensäure wurde schon gesprochen. Es geht aus den angeführten Daten hervor, daß bei Gegenwart wasserentziehender Mittel die Säure in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen muß. Hierauf beruht die gebräuchliche Darstellung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure (oder mit Carbid [Haehn[484a])]). Durch Gegenwart von Ruthenium, Rhodium und Iridium und einigen Fermenten wird die Dissoziation von Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff katalysiert[485]). Den obigen Betrachtungen entsprechend ist diese Zersetzung praktisch quantitativ. Eine interessante Anwendung hiervon machte Schade[486]), indem er den sich entwickelnden Wasserdampf auf Acetaldehyd einwirken ließ, welcher dabei zu Alkohol reduziert wurde. Aus Ameisensäure und Acetaldehyd entstand so rein katalytisch Alkohol und Kohlendioxyd, ein äußerlich etwas an die alkoholische Gärung erinnernder Vorgang.

Bei der Elektrolyse wäßriger Ameisensäurelösungen zerfällt das entladene Anion glatt in Kohlendioxyd und Wasserstoff $2\,HCO\overline{O} + 2\,(+) = 2\,CO_2 + H_2$. Beim Erhitzen von Formiaten entstehen bei niedrigeren Temperaturen Carbonate und bei Temperaturen über 400° unter Luftabschluß Oxalate und Wasserstoff.

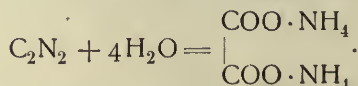


$$2\,HCOONa = H_2 + \begin{array}{l} COONa \\ | \\ COONa \end{array}$$ (Dumas und Stas[487]), Merz und Weith[488])).

Die Bestimmungsarten der Ameisensäure beruhen meistens auf ihren reduzierenden Eigenschaften. Zur quantitativen Bestimmung mit Quecksilberchlorid vgl. Auerbach und Plüddemann[488a]).

Oxalsäure. Oxalsäure $C_2O_4H_2$ entsteht bei der Oxydation einer großen Anzahl organischer Verbindungen. Sie ist eine organische Säure, ihre nahe Beziehung jedoch zu einfachen anorganischen Verbindungen und ihr Auftreten in zahlreichen anorganischen Komplexen und Salzen rechtfertigt die Beschreibung in einem anorganischen Handbuch.

Die Verbindung hat die Konstitutionsformel $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ und enthält zwei miteinander verkettete Kohlenstoffatome. Sie ist als Endprodukt der Oxydation aller Kohlenstoffverbindungen zu betrachten, in denen das Kohlenstoffskelett noch nicht völlig zerstört ist. Bei weiterer Verbrennung wird die Kohlenstoffbindung gesprengt und es entsteht Kohlendioxyd. Zur Darstellung der Oxalsäure im großen wird Zellulose, welche in Form von Sägespänen zur Verwendung kommt, einer durchgreifenden spaltenden und oxydierenden Zersetzung mit starker Alkalilauge bei hoher Temperatur unterworfen[489]). Durchsichtigere Bildungsweisen sind die direkte Vereinigung von Alkalimetall und Kohlendioxyd, welche Drechsel[490]) bewirkte, indem er über Kalium- oder Natriumamalgam bei 360° einen CO_2-Strom leitetete: $2\,K + 2\,CO_2 = K_2C_2O_4$. Über die Bildung aus Ameisensäure siehe diese. Aus Derivaten der Oxalsäure ist die Säure selbst durch Verseifung darzustellen. So ist z. B. das Cyan $(CN)_2$ als das Dinitril der Oxalsäure aufzufassen. Eine wäßrige Cyanlösung liefert beim Stehen Oxamid und Ammoniumoxalat[491—493]):



$$C_2N_2 + 4\,H_2O = \begin{matrix} COO\cdot NH_4 \\ | \\ COO\cdot NH_4 \end{matrix}.$$

Ebenso entsteht aus dem Perchloräthan $CCl_3{-}CCl_3$, welches als das Chlorid einer hypothetischen Orthooxalsäure ($C(OH)_3{-}C(OH)_3$) aufzufassen ist, durch Reaktion mit Wasser Oxalsäure[494]).

Die Oxalsäure bildet ein Hydrat mit zwei Molekülen Wasser. Zur Reinigung kristallisiert man sie zweckmäßig aus siedender 15 proz. Chlorwasserstoffsäure um.

Physikalische Eigenschaften. Die wasserhaltige Verbindung kristallisiert in monoklinen Säulen, die bei 18,5° das spez. Gew. 1,653 (Clarke[495])) haben. Von Lescoeur[496]) wurde die Dissoziationsspannung des Oxalsäurehydrats in wasserfreie Säure und Wasserdampf zu 1,06 mm Hg bei 45° bestimmt.

Durch Entwässern mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Lösen in Eisessig kann man die wasserfreie Säure kristallisiert erhalten[497—500]). Sie kristallisiert in rhombischen Kristallen und schmilzt bei 186—187° unter Zersetzung[501]). Die wasserhaltige Säure schmilzt in ihrem Kristallwasser schon bei 98° (Gay-Lussac.[502])) Bei höherer Temperatur findet Sublimation statt[503]).

Die spezifische Wärme der wasserhaltigen Säure wurde von de Heen[504]) zwischen 90 und 40° zu 0,422 bestimmt, für die wasserfreie fand Heß[505]) ein Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur, das er durch die Formel $s = 0{,}2941 + 0{,}00167\,t$ ausdrückte.

Die Verbrennungswärme wurde von Stohmann[506]) durch Verbrennen in der Bombe zu 60200 cal bestimmt. Da reine Oxalsäure nicht brennbar

ist, mußten größere Mengen Stearinsäure hinzugefügt werden, deren bekannte Verbrennungswärme von dem Resultat abgezogen wurde. Die Bildungswärme der festen Säure berechnet sich zu 196800 cal und der gelösten zu 195300 cal pro Mol. Außerdem wurden von Berthelot[507]) und Thomsen[508]) die Wärmetönungen der Oxydation der Oxalsäure mit unterchloriger Säure in wäßriger Lösung bestimmt, und daraus die Bildungswärme für die gelöste Säure, 192700 und 194900 cal, berechnet. Durch elektrolytische Zersetzung der Säure im Eiskalorimeter fand Jahn[509]) in guter Übereinstimmung mit Stohmann für die Verbrennungswärme 60500 cal.

Die Hydratationswärme wurde von verschiedenen Beobachtern[510—511]) bei Aufnahme der 2 Mole Wasser bestimmt. Jorissen[512]) fand 6,150 cal.

Die Dissoziation der Oxalsäure in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser ist mit einer geringen negativen Wärmetönung verbunden:



$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O - 7800 \text{ cal.}$$

In Wasser ist Oxalsäure löslich. Nach Alluard[513]) beträgt die Löslichkeit in 100 g Wasser:

t	g $C_2O_4H_2$	t	g $C_2O_4H_2$
0°	3,6	50°	32,1
10°	5,3	60°	44,5
20°	10,2	70°	63,5
30°	15,9	80°	97,8
40°	22,8	90°	120,0

Außerdem: Henry[514]) und Lamoureux[515]).

In wäßrigen Lösungen stellt die Oxalsäure eine mittelstarke zweibasische Säure dar. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, welche als Anion das Oxalation C_2O_4'' oder das Bioxalation HC_2O_4' enthalten. Die undissoziierten Salze sind in außerordentlich starkem Maße befähigt, mit Oxalation unter Bildung von komplexen Anionen zusammenzutreten. Diese Verbindungen sind von verschiedenen Seiten untersucht worden (vgl. die entsprechenden Metalle). Hier seien nur die Untersuchungen von Abegg und Bodländer[516]) und die unter Leitung von Abegg ausgeführte Arbeit von Schäfer[517]) erwähnt. Wie aus der Tatsache, daß die Oxalate fast aller Schwermetalle schwer löslich in Wasser sind, hervorgeht, ist die Elektroaffinität des Oxalations nur eine sehr geringe. Ihre Komplexe mit den Metallen von geringer Haftintensität im Neutralteil gehören zu den beständigsten, die wir kennen. Solche Komplexe wurden für Mg, Be, Cr, Mn, Zn, Cd, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Tl, Co, Ni, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, Sb, Bi, $Hg^{\cdot\cdot}$, und Pt mit Sicherheit beobachtet.

Die Oxalsäure selbst kann in wäßriger Lösung in Oxalationen und Bioxalationen dissoziieren. In konzentrierteren wäßrigen Lösungen findet vorwiegend die letztere Spaltung statt $C_2O_4H_2 = C_2O_4H' + H^{\cdot}$. Die Leitfähigkeit wurde von Ostwald[518]) bei 25° bestimmt und der Dissoziationsgrad α berechnet. Die Dissoziationskonstante wurde auf 0,1 geschätzt.

V (Liter)	Λ Ohm^{-1}	100α
32	284	73,1
64	318	81,9
128	344	89,0
512	387	
1024	407	

Außerdem wurden bei 18° Messungen von Kohlrausch[519]) und Loomis[520]) ausgeführt. Von Arrhenius[521]) wurde der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Dissoziation und von Schall[522]) und Zelinsky[523]) die Leitfähigkeit in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bestimmt. Trevor[524]) bestimmte bei 100° die Dissoziation in Wasser nach der Inversionsmethode und fand, daß sie bei gleichen Verdünnungen ein wenig kleiner war als bei tiefen Temperaturen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Oxalations $\frac{1}{2}\,C_2O_4''$ ist nach Kohlrausch[525]) bei $18^0 = 63$ und nach Bredig[526]) bei $25^0 = 75{,}6$. Die Beweglichkeit des Bioxalations C_2O_4H' ist bei 25° ca. 47 (Bredig).

Über die Gleichgewichte der verschiedenen Ionen der Oxalsäure und der undissoziierten Säure wurden von Schäfer[517]) auf Grund von elektromotorischen Bestimmungen an einer $Ag/Ag_2C_2O_4$-Elektrode, deren Potential sich gut einstellt, Berechnungen angestellt, welche folgende Werte für die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten ergaben:

$$k_1 = \frac{(H^\cdot)(HC_2O_4')}{(H_2C_2O_4)} = \text{ca. } 10^{-1} \text{ (Ostwald)}; \quad k_2 = \frac{(H^\cdot)(C_2O_4'')}{(HC_2O_4')} = \text{ca. } 10^{-4};$$

$$k_3 = \frac{(H^\cdot)^2(C_2O_4'')}{(H_2CO_4)} = \text{ca. } 10^{-5}; \quad k_4 = \frac{(C_2O_4'')(H_2C_2O_4)}{(HC_2O_4')^2} = \text{ca. } 10^{-3}.$$

Besonders aus k_4 ergibt sich nach diesen Berechnungen für die Ionisation der Oxalsäure und der sauren Oxalate, folgendes: Wenn man zu der Lösung eines Oxalats freie Oxalsäure fügt, so wird diese fast vollständig unter Bildung von Bioxalationen angelagert: $C_2O_4'' + H_2C_2O_4 = 2\,HC_2O_4'$. Wenn man mehr Oxalsäure hinzufügt, als dem vorhandenen Oxalat äquivalent ist, so zerfällt sie im Sinne des Gleichgewichts k_1 in Bioxalationen und Wasserstoffionen.

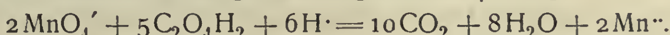
Die Lichtabsorption der Oxalsäure ist wegen ihrer ausgesprochenen Lichtempfindlichkeit von Interesse. Im Ultraviolett zeigen die wäßrigen Lösungen der Säure eine kontinuierliche Absorption, und zwar beginnt sie nach Magini[527]) in 1 cm Schicht

für	1	0,1	0,02 normale Lösungen
bei	300,9	270,9	234,4 $\mu\mu$

Chemische Eigenschaften. Über die Zersetzung der Oxalsäure in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser oder in Kohlendioxyd und Ameisensäure ist schon bei der Ameisensäure und bei der Besprechung der Wärmetönungen der Oxalsäure gesprochen worden. Dieselben sind negativ, aber sehr klein, so daß sich voraussehen läßt, da die Reaktionen unter Volumenvergrößerung verlaufen, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur das Gleichgewicht dieser Reaktionen praktisch vollständig auf seiten der Zerfallsprodukte liegt. Die Reaktionsträgheit der Kohlenstoffverbindungen verhindert aber gewöhnlich diese Zersetzung, welche erst bei Gegenwart von Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Erwärmung (Lemoine[527a])) und bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln von selbst stattfindet. Von Bredig und Lichty[527b]) wurde die Geschwindigkeit dieser Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure gemessen. In genügend verdünnten Oxalsäurelösungen verläuft die Reaktion $(COOH)_2 = CO_2 + CO + H_2O$ monomolekular. Sehr kleine Wassermengen üben eine stark verzögernde Wirkung aus, so daß die Messung des Reaktionsverlaufs wohl geeignet erscheint, Spuren von Wasser in konzentrierter Schwefelsäure zu ermitteln. Der Temperaturkoeffizient der

Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr groß: 3,35—4,42 für 10°. Wie Seekamp[528]) beobachtete, sind 5 Proz. Oxalsäurelösungen auch bei 100° ziemlich stabil, sie zerfallen aber auch bei Zimmertemperatur schnell in die beiden Kohlenoxyde und Ameisensäure, wenn sie bei Gegenwart von Urannitrat dem Sonnenlicht ausgesetzt werden[529]). Auch ohne Licht findet der Zerfall, wenn auch sehr langsam statt, wie Charles[530]) fand, der beim Durchleiten von indifferenten Gasen durch Oxalsäurelösungen Kohlendioxyd nachweisen konnte. Der Zerfall der Säure in 2 Mole Kohlendioxyd und 1 Mol Wasserstoff: $C_2O_4H_2 = 2\,CO_2 + H_2 - 7200$ cal wird nach de Hemptinne[531]) durch elektrische Erschütterungen ausgelöst.

Im Zusammenhang mit diesen Zersetzungen steht die wichtige Eigenschaft der Oxalsäure, als Reduktionsmittel zu wirken. So ist sie bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von Oxalsäure anodischer Depolarisator. Die Depolarisation findet nur an platinierten Elektroden mit nennenswerter Geschwindigkeit statt. Der Depolarisationspunkt liegt nach Le Blanc[532]) bei 0,95 Volt gegen die H_2-Elektrode. Bei höherer Spannung sinkt die Stromstärke wieder (vgl. Bose[533]), Garrard[534]), Åkerberg[536]), Weigert[537])). Von Wichtigkeit ist die Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat, welche in der Maßanalyse verwendet wird. Sie wurde von Hempel[540]) entdeckt und verläuft in saurer Lösung nach folgender Gleichung:



$$2\,MnO_4' + 5\,C_2O_4H_2 + 6\,H^{\cdot} = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + 2\,Mn^{\cdot\cdot}.$$

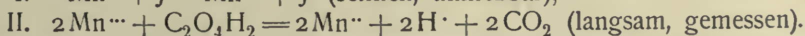
Der Verlauf ist gewöhnlich derartig, daß beim Zusatz von verdünntem Permanganat zur Lösung der Oxalsäure die ersten Tropfen nicht entfärbt werden. Erst nachdem ein Teil des Permanganats zugeflossen ist, beginnt die Entfärbung, die dann prompt bis zu dem scharfen Farbenumschlag weiterverläuft. Wenn man von Anfang an etwas Manganoion zufügt, tritt schon beim ersten Tropfen Entfärbung ein. Erhitzen ist förderlich.

Über die Kinetik dieser Reaktion sind zuerst von Harcourt und Esson[541]), dann von Ehrenfeld[542]), Luther[543]), Schilow[544]) und Skrabal[545]) Versuche angestellt worden, welche ergaben, daß die beschleunigende Wirkung des Manganoions darauf beruht, daß es zunächst vom Permanganat in eine höhere Oxydationsstufe verwandelt wird, und daß diese erst von der Oxalsäure unter CO_2-Bildung reduziert wird. Von diesen beiden Reaktionen verläuft die erste unmeßbar schnell, während die zweite langsam verlaufende die eigentlich gemessene Reaktion darstellt.

Ähnlich beschleunigend wie auf die Oxydation durch Permanganat wirkt Manganoion auch auf die Reaktion der Oxalsäure mit Jod. Die beiden Folgereaktionen lassen sich durch die Gleichungen darstellen[545]):



I. $Mn^{\cdot\cdot} + J = Mn^{\cdot\cdot\cdot} + J'$ (schnell, unmeßbar),



II. $2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + 2\,CO_2$ (langsam, gemessen).

Die sehr allgemeinen Reduktionswirkungen der Oxalsäure, die für gewöhnlich ziemlich langsam verlaufen, werden nicht nur durch chemische Katalysatoren, sondern auch durch Licht beschleunigt. Hierauf ist schon bei dem direkten Zerfall der Säure hingewiesen worden. Die Oxydation durch gelösten Sauerstoff $C_2O_4H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O$ wird durch Bestrahlung beschleunigt (Nièpce und Corvisart[546]), Riegler[547]), Jorissen[548]), Duclaux[549])). Von Richardson[550]) wurde dabei nachgewiesen, daß sich intermediär Wasserstoffsuperoxyd bildet. Über die Oxydation der Oxalsäure durch Brom im Dunkeln wurden von Richards und Stull[551]) eingehende

Versuche angestellt, welche ergaben, daß die Reaktion zwischen dem Brom und dem Oxalation verläuft und daß sie durch Bromionen, welche sich mit Brom zu Tribromionen vereinigen, verzögert wird. Die Wirkung des Lichtes untersuchte Roloff[552]. Die Reduktion von Ferriionen durch Oxalsäure im Licht bearbeiteten Lemoine[553] und Marchand[554]. Interessant ist die von Eder[555] entdeckte Reduktion von Mercurichlorid zu Mercurochlorid durch Ammoniumoxalat unter der Mitwirkung des Lichtes, welche so glatt verläuft, daß sie zur Messung der chemischen Lichtwirkung in Aktinometern Verwendung finden kann. Sie verläuft nach Roloff wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = 2\,Hg^{\cdot} + 2\,CO_2$. In allen diesen Reaktionen wirkt das Licht natürlich nur als Katalysator.

Wie Böttger[556] beobachtete, wirkt Oxalsäure nicht nur in gelöstem, sondern auch im festen Zustand sehr stark reduzierend; er zeigte dies dadurch, daß sich ein zerriebenes Gemisch von wasserfreier Säure mit Bleisuperoxyd zum Glühen erhitzte.

Oxalsäure ist für den Tierkörper ein ziemlich starkes Gift (vgl. Paul und Krönig[557]).

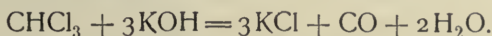
In der Analyse spielt die Oxalsäure durch ihre Anwendung in der Maßanalyse zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösungen und der Barytlösungen eine Rolle. In der Gewichtsanalyse wird sie zur quantitativen Fällung von Calciumsalzen benutzt (vgl. Gooch und Peters[558], Dupré und Müller[559], Sörensen[560]).

Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

Kohlenoxyd. Kohlenoxyd ist die einfachste Verbindung aus Kohlenstoff und Sauerstoff, vom Molekulargewicht 28 im Gaszustand. Es ist durch die Vereinigung von je einem Atom der beiden Elemente entstanden und hat die Zusammensetzung CO. Der C muß in dieser Verbindung also zweiwertig oder O vierwertig sein. Das Gas, welches 1776 zuerst Lassone[561] bei der Reduktion des Zinkoxyds mit Kohle beobachtete, wurde wegen seiner Brennbarkeit im Anfang mit Wasserstoff verwechselt. Erst später erkannte man, daß es sich mit Sauerstoff nicht zu Wasser, sondern zu Kohlendioxyd vereinigte, daß es durch Überleiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen entstand und schloß daraus, daß in der Verbindung ein Oxyd der Kohle vorlag (Cruishank, Clément und Desormes).

Vorkommen und Bildung. Das Kohlenoxyd kommt in der Natur in vulkanischen Exhalationen vor. Es wurde z. B. in dem Dampf einer Fumarole nach dem Ausbruch des Mont Pelée von Moissan[562] ein Gehalt von 1,6 Proz. CO beobachtet. In einigen Mineralien, wie Zinnober, Kryolith, und in den diamanttragenden Muttergesteinen von Kimberley, wurden von Ramsay und Travers[563] geringe Mengen des Gases aufgefunden. Durch die unvollkommene Verbrennung der Brennmaterialien findet sich manchmal in der Atmosphäre über größeren Industriestädten etwas CO vor. Kohlenoxyd entsteht bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Kohle, meistens bei höheren Temperaturen. So bildet es sich bei der Reduktion des Kohlendioxyds (Generatorgasprozeß) und in fast allen metallurgischen Prozessen bei der Reduktion der Metalloxyde und Salze der Sauerstoffsäuren. Beim Ersatz der Kohle durch die stark reduzierend wirkenden Carbide, besonders Calciumcarbid bildet sich gleichfalls Kohlenoxyd. Bei der Zersetzung

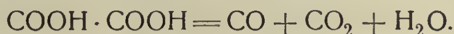
sauerstoffhaltiger organischer Substanzen bei hohen Temperaturen bildet sich als beständigstes Endprodukt CO. Es entsteht so beim Vorüberleiten der Dämpfe von Alkoholen am Kohlelichtbogen und an elektrisch geglühten Metalldrähten (Loeb[564])) und in den Verbrennungsprodukten des Bunsenbrenners[565]). Bei der Reduktion des Kohlendioxyds durch Schwefelwasserstoff nach Köhler[566]) $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ oder durch Überleiten von CO_2 mit Schwefelkohlenstoffdampf über rotglühendes Kupfer (Eilvart[567]) entsteht Kohlenoxyd. Es bildet sich aus einer Reihe organischer Substanzen unter Entziehung der Elemente des Wassers, so z. B. aus Ameisensäure $HCOOH - H_2O = CO$ und aus den Abkömmlingen derselben: Chloroform, Bromoform und Jodoform nach vorheriger Verseifung[568])



$$CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + CO + 2H_2O.$$

Jodoform wird von Silbernitrat unter Freiwerden von Kohlenoxyd zersetzt $CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = CO + 3AgJ + 3HNO_3$[569]). Interessant ist die Bildung bei der Elektrolyse der Malonsäure nach Petersen[570]). Durch den Zerfall des an der Anode entladenen Malonations müßte eigentlich das hypothetische Methylen entstehen. $CH_2(COO)_2'' = 2CO_2 + (CH_2)$. Letzteres geht aber wahrscheinlich mit dem anodisch gleichzeitig entwickelten Sauerstoff sofort in CO und Wasser über.

Zur Darstellung im großen als Brenngas wird im allgemeinen die Reduktion des Kohlendioxyds durch glühende Kohlen benutzt. Im Laboratorium, besonders zur Gewinnung eines reinen Gases, zersetzt man meistens Ameisensäure durch heiße konzentrierte Schwefelsäure oder man erwärmt ein Gemisch von 50 g Natriumformiat, 300 g Schwefelsäure und 150 g Wasser. Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhält man ein Gas, welches gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure enthält:



$$COOH \cdot COOH = CO + CO_2 + H_2O.$$

Die letzte kann leicht durch Absorption mittels starker Kalilauge entfernt werden. Durch Erhitzen von 80 g reinen umkristallisierten Ferrocyankaliums mit 360 g konzentrierter Schwefelsäure erzeugt man einen konstanten Strom von Kohlenoxyd.



$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Die Reaktion kann durch Abkühlen des Kolbens unterbrochen und durch Wiedererhitzen von neuem erregt werden. Statt des Blutlaugensalzes kann reines Cyankalium verwendet werden. Da die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure aufzufassen ist, so ist diese Reaktion nichts anderes als die Zersetzung der Ameisensäure. Die Reinigung des Gases geschieht durch Überleiten über festes Alkali, durch starke Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, doch sind die letzten Spuren Feuchtigkeit nur äußerst schwer zu entfernen. Die Dichten des nach den verschiedenen Methoden hergestellten Kohlenoxyds wurden von Lord Rayleigh[571]) gut übereinstimmend gefunden.

Physikalische Eigenschaften. Dichte. Kohlenoxyd ist ein farbloses und geruchloses, sehr giftiges Gas, dessen kritische Temperatur sehr niedrig liegt, so daß es bei gewöhnlicher Temperatur zu den permanenten Gasen gerechnet werden kann. Die Dichte wurde von Leduc[572]) und Lord Rayleigh[571]) an äußerst sorgfältig gereinigten Gasen bestimmt:

Dichte	Gewicht von 1 l CO unter Normalbed.	Mol.-Gew. (O = 32)	Beobachter
0,96702	1,2506	—	Leduc
0,96716	—	27,9989	Rayleigh.

Jaquerod und Perrot[573]) untersuchten die Dichte bei 1067° C und fanden, daß 1 l 0,25445 g wiegt. Es berechnet sich daraus das Mol.-Gew. 28,009, so daß bei dieser Temperatur noch keine Dissoziation des Kohlenoxyds nachzuweisen ist. Kohlenoxyd verhält sich also bei hohen Temperaturen praktisch wie ein ideales Gas. Das Mol.-Gew. 28 ist dasselbe wie das des Stickstoffs. Nicht nur die Dichte, sondern auch eine Reihe physikalischer Konstanten sind nahezu dieselben, wie beim Stickstoff. Die entsprechenden Werte für N_2 sollen deshalb zum Vergleich an einigen Stellen in Klammern beigefügt werden.

Ausdehnungskoeffizient. Der Ausdehnungskoeffizient von CO wurde von Regnault[574]) bei Atmosphärendruck fast vollständig wie der der idealen Gase = 0,0036667 gefunden (N_2: 0,0036637). Kompressibilität. Wenn p_0 und v_0 Druck und Volum bei einer Atmosphäre, und p und v die entsprechenden Werte bei p Atmosphären bedeuten, so ergibt sich nach Natterer[575]) folgende Tabelle:

p-Atm.	$\frac{p_0\ v_0}{p \cdot v}$	p-Atm.	$\frac{p_0\ v_0}{p \cdot v}$
77	1,000	570	0,767
138	0,993	629	0,727
171	0,977	695	0,686
204	0,965	814	0,623
248	0,955	911	0,578
295	0,939	1133	0,500
355	0,921	1416	0,428
408	0,900	1716	0,366
443	0,873	2209	0,311
465	0,853	2790	0,261
515	0,810		

Diffusionskoeffizient. Der Diffusionskoeffizient in $\frac{cm^2}{sek}$ bei 0° von Kohlenoxyd in Wasserstoff ist nach Loschmidt[576]) = 0,6488 und in Sauerstoff = 0,2312, in Äthylen nach v. Obermayer 0,101[577]). Bei hoher Temperatur diffundiert das Kohlenoxyd durch Glas und zwar ist der Betrag nach Berthelot[578]) bei gewöhnlichem Glas in 2 Stunden ca. 10 Proz. Jenenser Glas ist fast völlig undurchlässig.

Die Verflüssigung des Kohlenoxyds gelang Wroblewski und Olszewski[579]) bei einem Druck von 150 Atmosphären bei der Abkühlung des Gases auf —136° mit siedendem Äthylen. Das flüssige Kohlenoxyd stellt eine farblose durchsichtige Flüssigkeit dar mit deutlichem Meniskus. Der Siedepunkt liegt bei —193° (Wroblewski[580])) und nach Olszewski[581]) bei —190° (N_2: —195,5°). Kohlenoxyd beginnt bei 100 mm Druck und —207° zu erstarren und wird bei —211° zu einem weißen Schnee (N_2: —210°). Bei 4 mm Druck hat es die Temperatur von —220,5°[581]) (N_2: —225°). Nach Wroblewski[580]) findet das Erstarren schon bei —199° statt.

Die Dampfdrucke des verflüssigten Kohlenoxyds wurden von Olszewski[581]) bestimmt. Travers[582]) berechnete nach diesen Daten nach dem Ramsay-Youngschen Verfahren die Temperaturen für einige Drucke:

P mm	T ⁰ (abs.)	t⁰ C	P mm	T ⁰ (abs.)	t⁰ C
760	83,0	—190,0	10 000	119,2	—153,8
2000	92,7	—180,3	15 000	128,3	—144,7
4000	106,9	—166,1	20 000	133,2	—139,8
6000	111,4	—161,6	25 000	135,8	—137,2
8000	115,1	—157,9	25 400	137,4	—135,6 (Krit. Temp.)

Von Baly und Donnan[583]) wurden Dampfdruckmessungen bei Drucken von 114—1723 mm angestellt. Nach denselben liegt der Siedepunkt des CO etwas unterhalb 82⁰ abs. oder —191⁰ C. Die Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

T ⁰ (abs.)	t ⁰ (C)	p ccm	T ⁰ (abs.)	t ⁰ (C)	p ccm
68	—205	114,30	80	—193	615,65
69	—204	135,06	81	—192	689,12
70	—203	158,41	82	—191	772,35
71	—202	185,00	83	—190	863,06
72	—201	214,73	84	—189	959,65
73	—200	248,80	85	—188	1064,94
74	—199	286,72	86	—187	1257,13
75	—198	328,67	87	—186	1303,48
76	—197	325,90	88	—185	1429,98
77	—196	427,11	89	—184	1567,31
78	—195	483,96	90	—183	1722,63
79	—194	548,26			

Kritische Daten. Dieselben wurden von Olszewski und Wroblewski bestimmt. Die Zahlenwerte und die Konstanten a und b der van der Waalsschen Zustandgleichung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Krit. Temp.	Krit. Druck	a	b	Beobachter
—141,1⁰	35,9	0,00275	0,001683	v. Wroblewski
—139,5⁰	35,5	0,00285	0,001723	Olszewski
(—146,0⁰)	(35,0)	(0,00277)	(0,001763)	(Olszewski für N_2)

Aus diesen Daten ergibt sich nach Nernst für die „chemische Konstante“ des Kohlenoxyds der Wert 2,6 (N_2 : 2,6).

Die Dichten des flüssigen Kohlenoxyds wurden von Baly und Donnan[583]) bestimmt. Dieselben lassen sich durch folgende Interpolationsformel darstellen:

$$s = 0{,}8558 - 0{,}0042\,(t + 205)$$
$$(N_2 : s = 0{,}8537 - 0{,}00476\,(t + 205)).$$

In der folgenden Tabelle sind sie für einige Temperaturen wiedergegeben:

t ⁰	s	t ⁰	s	t ⁰	s
—204	0,8516	—196	0,8180	—188	0,7844
—202	0,8432	—194	0,8096	—186	0,7760
—200	0,8348	—192	0,812	—184	0,7676
—198	0,8264	—190	0,7928		

Die Kapillaritätskonstanten des flüssigen Kohlenoxyds wurden von Baly und Donnan[583]) bestimmt. Die Werte für α (Oberflächenspannung

$\left[\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}\right]$), für die molekulare Oberflächenenergie $\alpha(Mv)^{2/3}$ in Ergs und die kapillaren Steighöhen $a^2 (h \cdot r)$ in mm sind für die Temperaturen t:

t^0	α	$\alpha\,(M\,v)^{2/3}$	a^2
—203	12,84	124,69	3,088
—193	11,16	104,73	2,824
—183	9,36	84,77	2,494

Die spezifische Wärme des Kohlenoxyds wurde von Regnault, E. Wiedemann[584]) bei konstantem Druck ermittelt:

Temperatur	Spez. Wärme pro Gramm	Spez. Wärme pro Mol	Beobachter
190⁰—Zimm.-T.	0,2450	6,860	Regnault
99—23⁰	0,2425	6,790	Wiedemann
198—26⁰	0,2426	6,790	Wiedemann

Vieille[587]) bestimmte sie bei konstantem Volum durch Explosionsversuche und erhielt

bei gewöhnlicher Temperatur	die Molekularwärme	4,8
„ 3100^0	„ „ „	6,3
„ 3600^0	„ „ „	7,3.

Nach Le Chatelier ist die Veränderung der Mol.-Wärme des Kohlenoxyds mit der Temperatur wie die aller permanenten Gase durch die lineare Gleichung auszudrücken:

$$c_p = 6{,}5 + 0{,}0006\ T.$$

Das Verhältnis der spez. Wärme c_p/c_v ist nahezu das für 2-atomige Gase von der Theorie geforderte: 1,4032 (0^0); 1,3946 (100^0) (Wüllner[588])); 1,41 (Cazin[589])); 1,402 (Leduc[590])).

Wenn man aus den Dampfdruckkurven von Baly und Donnan die Verdampfungswärme des Kohlenoxyds berechnet, so erhält man als Mittelwert für die molekulare Verdampfungswärme 1488 cal und für 1 g CO 32,1 cal (N_2 : 49,83). Die Verbrennungswärme (CO,O) = 68200 cal (s. S. 189, 192).

Die Bildungswärme des Kohlenoxyds wurde von Thomsen[591]), Berthelot[592]) und Berthelot und Matignon[593]) bestimmt.


$$(C)_{amorph} + (O) = CO + 29000\ \text{cal}\ \ (Th)$$


$$(C)_{Diamant} + (O) = CO + 26100\ \text{cal}\ \ (B,\ B\ u.\ M.)$$

Der Brechungsexponent für gasförmiges Kohlenoxyd wurde von Mascart[594]) für die Na-Linie zu 1,000335, von Perreau[595]) für Cd (2) zu 1,000335 und für Na zu 1,000334 gefunden.

Die Dielektrizitätskonstante des Kohlenoxyds ist nach Boltzmann[596]) bei 0^0 = 1,000690. Die Quadratwurzel aus diesem Wert 1,000345 stimmt recht gut mit dem gefundenen Wert des Brechungsexponenten des CO mit seiner geringen Dispersion überein.

Gasförmiges Kohlenoxyd hat zwei deutliche Absorptionsbanden im Ultrarot, welche nach Coblentz[597]) bei 2,4 und 4,6 μ, nach Ångström[598]) bei 2,48 und 4,52 μ liegen.

Von Interesse ist die von Kauffmann[599]) aufgefundene Tatsache, daß organische Substanzen mit bestimmten Atomgruppen Teslaströme unter Leuchterscheinungen zu absorbieren vermögen. Hierzu gehört die Carbonylgruppe und auch Kohlenoxyd selbst leuchtet unter der Einwirkung der Teslaströme in grünem Licht.

Löslichkeit und Absorption. Kohlenoxyd wird von einer großen Anzahl von Flüssigkeiten aufgenommen. Für Wasser stellte Henrich[600]) eine Interpolationsformel für verschiedene Temperaturen t auf:

$$\alpha = 0{,}032784 - 0{,}00080094\,t + 0{,}000015872\,t^2.$$

Winkler[601]) bestimmte den Absorptionskoeffizienten α und den Prozentgehalt q zwischen 0 und 100°:

t°	α	q	t°	α	q
0	0,03537	0,004397	40	0,01775	0,002076
5	0,03149	0,003904	45	0,01690	0,001934
10	0,02816	0,003481	50	0,01615	0,001797
15	0,02543	0,003130	60	0,01488	0,001521
20	0,02319	0,002839	70	0,01440	0,001276
25	0,02142	0,002603	80	0,01430	0,000981
30	0,01998	0,002405	90	0,01420	0,000568
35	0,01877	0,002231			

Für eine Reihe organischer Lösungsmittel stellte Just[602]) Löslichkeitsbestimmungen an verschiedenen Gasen an. Die Werte für Kohlenoxyd sind für 20 und 25° in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet l die Löslichkeit nach Ostwald $= \frac{C_{\text{Flüssigkeit}}}{C_{\text{Gasphase}}}$; $\frac{dl}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten und $\frac{1}{l_{22,5}}\frac{dl}{dt}$ den auf die mittlere Löslichkeit bezogenen relativen Temperaturkoeffizienten. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist dieser, außer beim Wasser, bei allen Lösungsmitteln positiv. (Aus gleichzeitig angestellten Messungen an Stickstoff geht hervor, daß der Quotient der Löslichkeiten $\frac{l_{CO}}{l_{N_2}}$ für alle Lösungsmittel mit 3—4 Proz. Abweichungen konstant $= 1{,}44$ ist, so daß es möglich ist, aus der Löslichkeit des einen Gases die des anderen zu berechnen).

Flüssigkeit	l_{25°	l_{20°	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{1}{l_{22,5^\circ}}\frac{dl}{dt}$
Wasser	0,02404	0,02586	—0,000362	—0,01352
Anilin	0,05358	0,05055	+0,00061	+0,01171
Schwefelkohlenstoff	0,08314	0,08112	+0,0004	+0,004871
Nitrobenzol	0,09366	0,09105	+0,00052	+0,005643
Benzol	0,1707	0,1645	+0,00124	+0,007398
Eisessig	0,1714	0,1689	+0,0005	+0,002939
Amylalkohol	0,1714	0,1706	+0,00016	+0,000936
Xylol	0,1781	0,1744	+0,00074	+0,004198
Toluol	0,1808	0,1742	+0,00132	+0,007429
Äthylalkohol (99,8 Proz.)	0,1921	0,1901	+0,0004	+0,002093
Chloroform	0,1954	0,1897	+0,00114	+0,005920
Methylalkohol	0,1955	0,1830	+0,0025	+0,01320
Amylacetat	0,2140	0,2108	+0,00064	+0,003014
Aceton	0,2225	0,2128	+0,00194	+0,00891
Isobutylacetat	0,2365	0,2314	+0,00102	+0,004359
Äthylacetat	0,2576	0,2419	+0,00194	+0,007861

Skirrow[603]) untersuchte die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Gemischen von je zwei organischen Lösungsmitteln und fand, daß das Lösungsvermögen im allgemeinen eine additive Eigenschaft ist. Er fand dies bestätigt bei Gemischen von Benzol, Toluol und Aceton einerseits mit Naphtalin, Phenanthren, α- und β-Naphtol, Nitrobenzol, und Anilin andererseits. Gemische, welche bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Maximum oder Minimum der Dampfdruckkurve zeigten, wie Aceton mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, Benzol mit Äthylalkohol, und Chloroform mit Methylalkohol zeigten keinen ausgesprochenen Umkehrpunkt für die Löslichkeit des Kohlenoxyds. Dagegen machte sich ein Einfluß der Oberflächenspannung, welcher bei Gemischen von Essigsäure mit Benzol, Toluol oder Chloroform und bei Schwefelkohlenstoff mit Äthylenchlorid ein deutliches Minimum aufweist, dadurch geltend, daß die Löslichkeitskurve für Kohlenoxyd bei denselben Gemischen ein Maximum durchläuft. Weitere Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Gasabsorptionen in Flüssigkeitsgemischen stellte Christoff[604]) für Kohlenoxyd an. Er untersuchte wäßrige Schwefelsäure und fand für die Löslichkeit l bei 20°

% Geh. der H_2SO_4 = 95,6 %	61,62	35,82	H_2O
l = 0,02377	0,009582	0,0114	0,02482

In diesem Beispiel fiel das Minimum der Löslichkeit mit dem Maximum der Oberflächenspannung zusammen. Auch für sehr verschiedene Flüssigkeiten ergab sich eine befriedigende Konstanz des Produkts $f \cdot \beta$, wenn f die Oberflächenspannung nach Whatmough[605]) und β die Löslichkeit CO nach Skirrow[603]) bedeutet. Nur die Werte für Anilin und Wasser fallen heraus.

Flüssigkeit	β	s	$f \cdot \beta$
Wasser	7,557	0,02192	0,17
Anilin	4,590	0,053	0,24
Nitrobenzol . . .	4,485	0,093	0,42
Benzol	2,894	0,174	0,50
Toluol	2,854	0,182	0,52
Essigsäure . . .	2,808	0,173	0,49
Chloroform . . .	2,733	0,207	0,57
Alkohol	2,411	0,2044	0,49
Aceton	2,376	0,238	0,57

Chemische Eigenschaften (vgl. „Beziehungen des Kohlenstoffes und der verschiedenen Oxydationsstufen zueinander", „Brennstoffelemente", S. 177 und 200).

Verbindung mit Sauerstoff. Kohlenoxyd vermag nicht die Verbrennung zu unterhalten, verbrennt aber selbst an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Die Temperatur ist trotz der großen Verbrennungswärme von 68000 cal pro Mol nicht sehr hoch und wird von Valerius[606]) zu 1430° angegeben. Die bei der Kohlensäurebildung stattfindende starke Abnahme der freien Energie, welche das Kohlenoxyd zu einem ausgezeichneten Reduktionsmittel machen, wird bei hohen Temperaturen bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen technisch verwertet. Bei tiefen Temperaturen, sogar noch bei —21° wird Silberoxyd zu Metall reduziert. Die dabei entstehende CO_2 vereinigt sich mit noch unverändertem Ag_2O zu

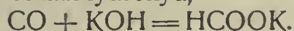
Carbonat. Ebenso findet die Reduktion des gelben Quecksilberoxyds bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln statt, die des roten erst bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht (Colson[607]). Beim Einleiten von Kohlenoxyd in wäßrige Lösungen, welche reduzierbare Salze enthalten, findet in den meisten Fällen schon in der Kälte eine rasche Reduktion zu Metall statt. So werden $PdCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ in neutraler und alkalischer Lösung so schnell reduziert, daß die Reaktionen zur analytischen Bestimmung des Kohlenoxyds Verwendung finden können. Rasch findet auch die Reduktion von K_2RuO_4 und OsO_4 zu Metallpulver und von $KMnO_4$ statt, langsam die des $IrCl_4$ und des $AgNO_3$ (in ammoniakalischer Lösung). Rh_2Cl_6 und $CeO_2 + H_2SO_4$ werden erst bei 100° reduziert, ebenso Chromsäure. Kristallisiertes J_2O_5 wird bei 90° reduziert: $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$ (Nicloux[608]), Gautier[609]), Phillips[610])). Wenn man Kohlenoxyd mit Sauerstoff durch starke Kalilauge leitet, bildet sich nach Berthelot[611]) glatt Kaliumformiat. In diesem Fall schreitet die Oxydation nicht bis zur Bildung der Kohlensäure fort.

Additionsreaktionen. Als ungesättigte Verbindung vermag das Kohlenoxyd verschiedene Moleküle oder Molekülkomplexe zu addieren. Es verbindet sich mit einem Mol Cl_2 im Licht oder unter dem Einfluß von katalysierenden Oberflächen zu Kohlenoxychlorid. Mit Brom und Jod findet eine derartige Vereinigung nicht statt. Mit Schwefeldampf vereinigt es sich bei höherer Temperatur zu Kohlenoxysulfid. Wasserstoff wird von Kohlenoxyd nur unter Mitwirkung von Katalysatoren, wie metallisches Nickel gebunden. Das erste Einwirkungsprodukt, Formaldehyd bildet sich dabei nicht, die Reduktion geht vielmehr weiter bis zum Methan. Wenn statt des Wasserstoffs ein Alkalihydrid auf Kohlenoxyd einwirkt, so entsteht unter Abscheidung von Kohle Formiat (Moissan[612])),



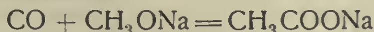
$$2CO + KH = HCOOK + C.$$

Die Addition der Elemente des Wassers führt direkt zur Ameisensäure (siehe diese). Dasselbe vollzieht sich nach Berthelot[613]) beim Überleiten von Kohlenoxyd über erhitztes Alkalihydroxyd,



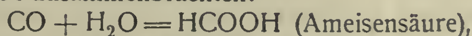
$$CO + KOH = HCOOK.$$

Langsam findet dieselbe Reaktion mit den Carbonaten des Natriums und Calciums statt. Durch Vereinigung von Kohlenoxyd mit Alkoholaten bei 160° entstehen Salze der höheren Homologen der Ameisensäure, z. B. aus Methylalkoholat und CO Natriumacetat

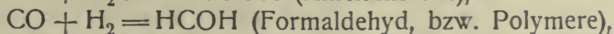


$$CO + CH_3ONa = CH_3COONa$$

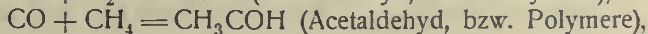
(Woehler[614]), Brodie[615]), Lerch[616]), Berthelot[617])). Es gelingt eine Reihe von einfachen Synthesen aus Kohlenoxyd durch die Wirkung der dunklen elektrischen Entladung zu bewerkstelligen. So konnten Losanitsch und Jovitschitsch[618]) den Eintritt folgender Reaktionen nachweisen, wenn sie CO mit verschiedenen Gasen und Dämpfen in einem „Elektrisator" nach Berthelot zusammenbrachten:



$CO + H_2O = HCOOH$ (Ameisensäure),



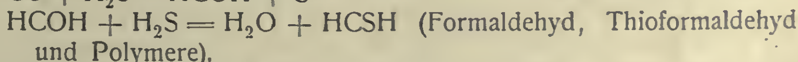
$CO + H_2 = HCOH$ (Formaldehyd, bzw. Polymere),



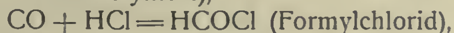
$CO + CH_4 = CH_3COH$ (Acetaldehyd, bzw. Polymere),



$CO + H_2S = HCOH + S$



$HCOH + H_2S = H_2O + HCSH$ (Formaldehyd, Thioformaldehyd und Polymere),



$CO + HCl = HCOCl$ (Formylchlorid),



$CO + NH_3 = HCONH_2$ (Formamid).

Außer diesen glatten Synthesen werden auch durch die stille elektrische Entladung komplizierte Polymerisationsprodukte des Kohlenoxyds erzeugt. So entsteht z. B. ein Körper, der vielleicht die Zusammensetzung C_4O_3 oder C_5O_4 hat[619, 620, 621]) (siehe „Kohlensuboxyd"). Die vollständige Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan geschieht entweder nach der Gleichung



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

bei Gegenwart von reduziertem Nickel oder bei erhöhter Temperatur und Druck nach $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$ (Sarreau und Vieille[622])).

Komplexe Metallverbindungen. Charakteristisch ist die Eigenschaft des Kohlenoxyds, von Lösungen einiger Metallsalze unter Bildung komplexer Verbindungen absorbiert zu werden. Die wichtigste ist die von Leblanc[623]) entdeckte Verbindung mit Kupferchlorür in neutraler und ammoniakalischer Lösung. Unter günstigen Bedingungen der Zusammensetzung der Lösung kann das zwanzigfache Volum absorbiert werden, so daß die Reaktion zur quantitativen Bestimmung des CO mit Vorteil verwendet werden kann. Nach Berthelot[624]) entstehen dabei Verbindungen, welche Cu_2Cl_2 und CO höchstens im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Eine sehr leicht zersetzliche kristallisierte Verbindung hat vielleicht die Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 \cdot CO \cdot 2H_2O$. Die Absorption findet unter Entwicklung von 11 cal pro Mol statt[625, 626, 627]). In seiner Verbindung mit Kupferchlorür ist Kohlenoxyd sehr reaktionsfähig. So vermag es mit einer Reihe organischer Substanzen wie Acetylen, Anilin und Toluidin beständige kristallinische Verbindungen zu liefern (Harnitz-Harnitzsky[628])). Von Platin- und Palladiumchlorür wird Kohlenoxyd ebenfalls unter Bildung komplexer Verbindungen absorbiert (Schützenberger[629]), Fink[630])). Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ferricyankalium wird eine Cyangruppe nach Müller[631]) durch CO ersetzt, die dabei zu Ameisensäure hydrolysiert wird. Neben der Bildung der Verbindung $K_3Fe(CN)_5CO$, welche bei einem großem Überschuß von CO quantitativ entsteht, wird das Ferrisalz zu Ferrocyankalium reduziert.

Metall-Carbonylverbindungen. Das Kohlenoxyd verbindet sich mit verschiedenen Metallen zu flüchtigen Verbindungen, die im speziellen bei den einzelnen Metallen abgehandelt werden. Die wichtigste ist die bei 43^0 siedende Nickelverbindung, $Ni(CO)_4$, welche bei hoher Temperatur in ihre Bestandteile dissoziiert. Man kann bei Gegenwart von Kohlenoxyd Nickel über das Carbonyl, als Zwischenprodukt destillieren, und zwar geht in diesem Fall das Metall von den kälteren Teilen des Apparates zu den heißen über. Bei der Zersetzung des Nickelcarbonyls entsteht das Nickel in äußerst feiner Verteilung; es hat in diesem Zustand nach Sabatier sehr starke katalytische Wirkungen. Das Kohlenoxyd zerfällt dadurch gemäß der Reaktion $2CO = CO_2 + C$ (S. 189), welche bei mittleren Temperaturen fast völlig von links nach rechts verläuft, in Kohlenstoff und Kohlensäure, so daß die Dissoziation des Nickelcarbonyls keine glatte ist. Ähnliche flüchtige Additionsverbindungen liefert Kohlenoxyd mit Eisen. Von Platin und Palladium in feiner Verteilung wird Kohlenoxyd absorbiert. Nach dem Verhalten des Reaktionsprodukts, aus welchem das CO durch andere Gase nicht auszutreiben ist, und welches bei ca. 250^0 plötzlich zerfällt, scheint eine feste Verbindung der Metalle vorzuliegen[632]). Ebenso entstehen feste explosive Kohlenoxydverbindungen der Alkalimetalle, wenn man das Gas auf ihre Lösung in flüssigem Ammoniak einwirken läßt. Eine andere Kaliumverbindung, das

Kohlenoxydkalium $(COK)_6$ entsteht als gefährlich explosives Nebenprodukt bei der älteren Darstellung des Kaliums aus Kaliumcarbonat und Kohle.

Physiologische Wirkung des Kohlenoxyds. Das Kohlenoxyd ist für Menschen und Tiere ein starkes Gift. Seine Wirkung beruht darauf, daß es von dem Hämoglobin, welches im Blute enthalten ist, absorbiert wird. Der Absorptionskoeffizient des Blutes für Kohlenoxyd bei 20° ist nach Hüfner[633]) 0,022. Er ist etwas kleiner als der des Wassers, was bei der geringen Menge des im Blut vorhandenen absorbierenden Hämoglobins und bei dem löslichkeitserniedrigenden Einflusse der im Serum enthaltenen Salze durchaus plausibel erscheint. Bei der Absorption eines Mols CO werden nach Berthelot[634]) 18,7 Cal frei. Für gewöhnlich ist im arteriellen Blut das Hämoglobin mit dem Sauerstoff zu einer ziemlich leicht dissoziierbaren Verbindung verbunden. Die Dissoziation der entsprechenden Kohlenoxydverbindung ist bedeutend kleiner und ihre Beständigkeit daher viel größer. Hüfner bestimmte das Verhältnis der Affinität von Sauerstoffhämoglobin zu Kohlenoxydhämoglobin, bei 10° und 37° zu 0,005, so daß das Kohlenoxyd auch bei Gegenwart eines großen Sauerstoffüberschusses diesen aus seiner Verbindung mit dem Hämoglobin zu verdrängen vermag. Bei dem dadurch hervorgerufenen Sauerstoffmangel tritt Erstickungstod ein. Eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure tritt bei seiner Verbindung mit Hämoglobin in sehr geringem Maße ein[635]). Interessant ist eine gewisse antitoxische Wirkung eingeführten kohlenoxydhaltigen Blutes in normales. Das Versuchstier konnte alsdann bedeutend kohlenoxydreichere Luft einatmen, als ein normales (Giacoso[636])). Es macht hiernach den Eindruck, als ob die Giftwirkung nicht allein auf der Verdrängung des Sauerstoffs beruht, sondern daß auch spezifische Wirkungen des Kohlenoxyds einen Einfluß haben. Es scheint, daß der zweiwertige Kohlenstoff in allen seinen Verbindungen, wie Blausäure, Isonitrile, Kohlenoxyd usw. ausgesprochen toxische Wirkungen ausübt.

Die Farbe des Kohlenoxydhämoglobins ist fast dieselbe, wie die des Oxyhämoglobins. Der forensische Nachweis beruht darauf, daß zwei Absorptionsstreifen, zwischen D und E, welche bei 40facher Verdünnung des Blutes deutlich werden, durch gelinde Reduktionsmittel wie Schwefelammonium oder ammoniakalisches Ferrotartrat beim Oxyhämoglobin unter Bildung von Hämoglobin verschwinden, während beim Kohlenoxydhämoglobin keine Veränderung auftritt. Auf Pflanzen[637]), auf die Keimung der Samen und auf die Wirkung der Fermente findet nach Senter[638]) im allgemeinen keine Giftwirkung des Kohlenoxydes statt, dagegen wird sowohl die Knallgasvereinigung als auch die Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch fein verteiltes Platin nach Bredig[639]) durch CO verzögert.

Analyse. Zum qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes sind die im vorstehenden beschriebenen Reaktionen brauchbar. Sehr empfindlich ist die Reduktion von Metallsalzlösungen. Man verwendet meistens Lösungen von Palladiumchlorür und ammoniakalischem Silbernitrat. Für sehr kleine Kohlenoxydmengen stellt man die erste Probe so an, daß man das CO-haltige Gas zunächst durch eine kochsalzhaltige Kupferchlorürlösung leitet, und dann zu der sehr verdünnten farblosen Lösung einige Tropfen des Reagens fügt. Eine Dunkelfärbung zeigt dann die Anwesenheit von Kohlenoxyd an. Empfindlichkeit: 0,0000125 g (Winkler[640])). Sehr empfindlich (0,01 Volumprozent) ist auch die von Vogel[641]) ausgearbeitete auf die Beobachtung des Absorptions-

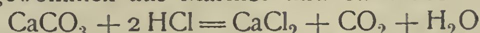
spektrums begründete Blutprobe[642]). Zu quantitativen Bestimmungen eignen sich am besten die gasanalytische Ermittlung der Absorption des CO in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Man stellt die Lösung nach Winkler durch Lösen von 200 g CuCl in einer Auflösung von 250 g Ammoniumchlorid in 750 ccm Wasser dar, bewahrt das Reagens vor Luft und Licht und stellt eine lange Kupferspirale hinein. Kurz vor dem Gebrauch mischt man in der Gaspipette selbst 150 ccm desselben mit 50 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91[643]). Da die Absorption in Kupferchlorürlösung dem Daltonschen Gesetz folgt, so ist sie bei CO-reichen Lösungen nicht vollständig. Die Verwendung von zwei Gaspipetten (die zweite frisch) ist dann vorzuziehen. Zur quantitativen Bestimmung sind Verbrennungsanalysen mit nachfolgender titrimetrischer oder gasanalytischer CO_2-Bestimmung brauchbar. Auch die Reduktion des Jodsäureanhydrids J_2O_5 durch Kohlenoxyd bei ca. 150°, bei welcher Kohlendioxyd und Jod entsteht, kann durch Auffangen und Titrieren des CO_2 zur quantitativen Bestimmung des CO dienen[644]). (Trennungsmethoden: vgl. die speziellen analytischen Werke.)

Kohlendioxyd. Eine der wichtigsten Kohlenstoffverbindungen ist das Kohlendioxyd CO_2. Es ist das erste Gas, welches als verschieden von der Luft erkannt wurde. Van Helmont beobachtete schon im Anfang des 17. Jahrhunderts, daß ein Gas, welches die Atmung nicht unterhielt, beim Verbrennen des Holzes entsteht, und daß dieselbe Luftart in der Hundsgrotte, in Mineralwässern, und bei der Einwirkung von Essig auf Kalkstein sich bildete. Erst Lavoisier erkannte im Jahr 1781[645]) die Beziehungen, in welchen die „fixe Luft“ oder die „saure Luft“ zum Kohlenstoff und Sauerstoff stehen, und daß sie als ein Oxydationsprodukt der Kohle aufzufassen ist. Kohlendioxyd hat von jeher das hohe Interesse aller Beobachter in Anspruch genommen. Das allgemein verbreitete Vorkommen dieses Gases, die leichte Darstellbarkeit im großen und im Laboratorium, seine charakteristischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften, brachten es mit sich, daß neben der stets der Untersuchung zugänglichen Luft das Kohlendioxyd jenes Gas war, an dem fast alle Eigenschaften der Gase aufgefunden, und am weitgehendsten geprüft wurden.

In freiem Zustande bildet das Kohlendioxyd einen Bestandteil der Luft. Der Gehalt der Luft wurde in allen bis jetzt untersuchten Proben annähernd konstant gefunden. Er schwankt zwischen 2,5 und 4,0 Vol. in 10000 Vol. Luft. Die geringen Schwankungen sind bedingt durch die meteorologischen Verhältnisse (— bei Schnee und Regen ist der CO_2-Gehalt ein höherer —), durch die Beschaffenheit des Teils der Erdoberfläche, den die untersuchte Luft bedeckt, durch die Jahres- und Tageszeiten, durch die Höhe über dem Erdboden und besonders durch die Gegenwart stark kohlendioxydproduzierender Plätze, Fabrikstädte und Stellen vulkanischer Tätigkeit[646—651]). Die annähernde Konstanz des CO_2-Gehalts hat ihre Ursache darin, daß die Produktion der Kohlensäure durch vulkanische Tätigkeit und Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien ungefähr gleich dem Verschwinden derselben durch die Absorption, durch die grünen Pflanzen unter Sauerstoffabspaltung und durch die Bildung von Carbonaten ist[652]). Als ein anderer großer Regulator ist das Meerwasser zu betrachten, das eine beträchtliche Menge Kohlendioxyd zu absorbieren vermag, und außerdem das darin gelöste Calciumbicarbonat, welches bei einer bestimmten Kohlensäuretension in Calciumcarbonat und Kohlensäure zerfällt. Der Kohlensäuregehalt der gesamten

Atmosphäre beträgt ca. $25 \cdot 10^{14}$ kg. Er ist hauptsächlich vulkanischen Ursprungs, denn trotz der jährlich verbrannten ungeheuren Menge Kohle ($7 \cdot 10^{11}$ kg) ist der daraus entstandene Anteil der Kohlensäure nur ca. $^1/_{1000}$ der Gesamtmenge der Atmosphäre[653]). Es läßt sich aus der Menge der Kohlen- und Kalksteinvorräte der Erde schätzen, daß die Menge der Kohlensäure, aus der sie einmal entstanden sind, so groß war, daß sie auf einmal vorhanden, einem Druck von 10 Atmosphären entsprochen hatte[654, 655]). Außer in der Luft kommt das Kohlendioxyd frei im Meerwasser und allen Quellen vor, es findet sich eingeschlossen, in verflüssigtem Zustand, in einigen Mineralien und gebunden in ungeheuren Mengen in Gestalt von Carbonaten. Das Kohlendioxyd wird der Atmosphäre zugeführt: 1. durch vulkanische Erscheinungen, welche sich in CO_2-Exhalationen an tätigen und erloschenen Vulkanen, an dem Hervortreten kohlendioxydhaltender Quellen, sog. Säuerlinge, zeigen; 2. durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Meteoriten; 3. durch Verbrennung und Verwesung organischer Substanzen, durch langsame Oxydation und Atmung der Tiere und Pflanzen; 4. durch Zersetzung von Carbonaten und 5. durch Freiwerden der mechanisch in Mineralien eingeschlossenen Kohlensäure[653]).

Kohlendioxyd ist das Produkt der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs $C + O_2 = CO_2$. Es bildet sich daher immer, wenn der elementare Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen Gelegenheit zur Verbrennung hatten. Diese Gelegenheit kann durch Darbietung freien oder gebundenen Sauerstoffs vorhanden sein. Im letzteren Fall wird dieser, besonders bei hohen Temperaturen, anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen entzogen, sie werden reduziert (S. 192 ff.). Die Zersetzung vieler organischer Substanzen durch chemische Eingriffe, durch Vergärung findet häufig unter Abspaltung von Kohlendioxyd statt. Das Kohlendioxyd hat die Eigenschaften des Anhydrids einer schwachen Säure, der Kohlensäure H_2CO_3 (— der Name wird auch häufig für das Kohlendioxyd verwendet —). Als solche kann sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen (Carbonate) verdrängt werden. Alle Bildungsweisen des Kohlendioxyds, sowohl die natürlichen, als die künstlichen, können ausgenützt werden, um die Kohlensäure aufzufangen und sie der Verwendung zuzuführen. Es richtet sich die Art der Darstellung nach den örtlichen Verhältnissen, nach dem Preis der Rohmaterialien und nach der verlangten Reinheit des Gases. Es tritt reichlich als Nebenprodukt bei jeder Feuerungsanlage auf und kann dort aufgefangen werden. Im Laboratorium stellte man die Kohlensäure gewöhnlich aus Marmor und Salzsäure dar:



$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

oder durch Verdampfung des käuflichen verflüssigten Kohlendioxyds. Die Reinigung kann durch Waschen mit Wasser und Trocknen über Trockenmitteln oder durch Abkühlen auf tiefe Temperatur geschehen. Um Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Carbonate durch Säuren luftfrei zu erhalten, sättigt man zweckmäßig die zur Zersetzung des Marmors in dem Gasentwicklungsapparat benutzte Säure durch einen stetigen langsamen Strom mit Kohlensäure. Ein reineres Gas gewinnt man durch Zersetzung von Carbonaten in der Hitze. Man kann dazu Natriumbicarbonat, Magnesiumcarbonat und nach Travers[656]) mit Vorteil ein Gemisch von 1 Teil Natriumcarbonat mit 3 Teilen Kaliumbichromat verwenden, das man in einer weiten Hartglasröhre erhitzt. Das Rohr darf nur teilweise mit der Mischung gefüllt sein und muß eine solche Neigung haben, daß die geschmolzene Mischung nicht in das offene Ende hineinfließt.

Physikalische Eigenschaften. Das Kohlendioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck ein farbloses und geruchloses Gas. Es ist schwerer als Luft und man kann Kohlendioxyd wie eine Flüssigkeit von einem Gefäß in ein anderes gießen. Das spez. Gew. D beträgt bei 0^0 und 760 mm Druck

D = 1,52909 (Lord Rayleigh[657]) ber.: 1,5201[13]
1,52878 (Leduc[658])).

Die Dichte des Gases wurde bis zu 2000^0 normal gefunden (vgl. S. 251). 1 Liter CO_2 wiegt unter Normalbedingungen 1,9652 g[657]). Das Verhalten von Kohlensäure in Gasgemischen folgt im allgemeinen dem Daltonschen Gesetz[658a, 659, 660, 661]).

Der thermische Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck γ_p wurde von Regnault[662]), Andrews[663]) und Chappuis[664]) bestimmt

Temperaturintervall	0 bis 20^0	0 bis 40^0	0 bis 100^0	Beobachter
bei 518 mm Druck	0,0037128	0,0037100	0,0037073	(Chappuis)
„ 998 „ „	0,0037602	0,0037536	0,0037410	„
„ 1377 „ „	0,0037972	0,0037906	0,0037703	„
γ_v bei konstantem Volum:				
bei 518 mm Druck	0,0036985	0,0036972	0,0036981	(Chappuis)
„ 998 „ „	0,0037335	0,0037299	0,0037262	„

Viskosität. Crookes[665]) beobachtete, daß das Verhältnis der Viskositäten von Luft zu Kohlensäure, welches theoretisch konstant sein müßte, bei sinkendem Druck von 760 bis 50 mm Hg abnimmt und dann bei weiterer Druckverminderung konstant bleibt. Bei Atmosphärendruck ist es $= 1/_{0,9208}$.

Der Diffusionskoeffizient der Kohlensäure gegen verschiedene Gase wurde von Loschmidt[666]) bei 0^0 bestimmt:

CO_2 diffundiert in	K cm²/sec
Wasserstoff	0,556
Methan	0,159
Luft	0,142
Sauerstoff	0,140
Kohlenoxyd	0,140
Stickoxydul	0,098

Der Diffusionskoeffizient sinkt mit steigendem Molekulargewicht. Die Diffusion in wäßrige Gallerten beobachtete Hagenbach[667]) und Hüfner[668]) bei verschiedenen Temperaturen:

t	$K \frac{cm^2}{Tage}$	t	$K \frac{cm^2}{Tage}$
0^0	0,77 (Ha)	$15,2^0$	1,38 (Hü)
$10,25^0$	1,26 (Hü)	$20,4^0$	1,54 (Hü)

Durch feste Körper diffundiert Kohlendioxyd in sehr geringem Maße. Glühendes Platin hält es zurück. Durch Kautschukplatten geht CO_2 langsam hindurch und zwar nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Druckdifferenz zu; die absolute Größe des Druckes ist von Einfluß[669]).

Die Wärmeleitfähigkeit der Kohlensäure bestimmten Winkelmann[670]) und Schleiermacher[671]) bei gewöhnlicher und Eckerlein[672]) bei tiefen Temperaturen im absoluten Maß. Die Daten sind in der Tabelle gleichzeitig mit dem Temperaturkoeffizient α zusammengestellt, der von Pauli[673a]) zwischen 0 und 100° bestimmt wurde:

Temperatur	K	α	Beobachter
0°	0,0000327	+0,00401	Winkelmann
0°	0,0000327	+0,00548	Schleiermacher
100°	0,0000506		
—78,5°	0,00002546	+0,00352	Eckerlein
—50,5°	0,00002824		
0°	0,00003434		
0—100°	—	+0,004184	Pauli

Die Kompressibilität der Kohlensäure zeigt wegen ihrer hohen kritischen Temperatur starke Abweichungen von den idealen Gasen. Sie wurde von Regnault[674]), Roth[675]) und Amagat[676]) gemessen. Roth stellte für das relative Volumen v bei verschiedenen Drucken und Temperaturen folgende Tabelle auf:

v bei 0° und 1 Atm. = 100000

Drucke in Atmosphären	v bei 18,5°	bei 49,5°	bei 99,8°	bei 183,8°
10	9250	—	—	—
15	6140	6350	6585	6775
20	4420	4600	4775	4880
25	3260	3555	3760	3880
30	2645	2880	3065	3220
35	2190	2410	2590	2740
40	1780	2065	2245	2380
45	1500	1785	1990	2100
50	—	1560	1765	1900
55	—	1360	1590	1720
60	—	1200	1425	1565
65	—	1055	1280	1415
70	—	935	1170	1290
75	—	830	1075	1195
80	—	745	—	1115
85	—	650	—	1045
90	—	600	—	995
100	—	—	—	910

Amagat bestimmte den Wert für pv bei verschiedenen Temperaturen bis zu 1000 Atmosphären (pv bei 0° und 1 Atm. = 1):

Atm.	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	137°	198°	258°
50	0,105	0,114	0,680	0,775	0,850	0,984	1,096	1,206	1,380	—	—
100	0,202	0,213	0,229	0,255	0,309	0,661	0,873	1,030	1,259	1,582	1,847
150	0,295	0,309	0,325	0,346	0,377	0,485	0,681	0,878	1,159	1,530	1,818
200	0,385	0,401	0,419	0,440	0,468	0,543	0,660	0,815	1,096	1,496	1,804
300	0,559	0,578	0,599	0,623	0,649	0,710	0,790	0,890	1,108	1,493	1,820
400	0,728	0,748	0,771	0,795	0,823	0,884	0,956	1,039	1,218	1,563	1,883
500	0,891	0,913	0,938	0,963	0,990	1,054	1,124	1,201	1,362	1,678	—
700	1,205	1,232	1,259	1,289	1,319	1,383	1,454	1,529	1,676	1,956	—
1000	1,656	1,685	1,716	1,748	1,780	1,848	1,921	1,999	—	—	—

Die Minima für p v liegen daher für die Temperaturen:

t° C	35,1	40,2	50,0	60,0	70,0	80,0	100,0	bei
m Hg	70	80	98	115	130	140	160	—

Die in den vorstehenden Tabellen wiedergegebenen Tatsachen, welche als Abweichungen von dem Boyleschen Gesetz zu betrachten sind, wurden zuerst von Andrews[677]) in seinen berühmten Abhandlungen über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands der Materie erkannt. Seine Messungen zeigten, daß das Produkt von Druck und Volumen, welches nach jenem Gesetz konstant sein sollte, bei zunehmendem Druck ein Minimum durchläuft, und dann mit wachsendem Druck schnell zunimmt. Das Studium der Isothermen führte ihn zu der Entdeckung des kritischen Zustands, und der wichtigen Beobachtung, daß es möglich ist, beim Durchlaufen eines Kreisprozesses die Kohlensäure kontinuierlich aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen überzuführen und umgekehrt. Gerade dieses Gas bietet das schönste Beispiel zum Studium dieser Erscheinungen. Die wissenschaftliche Erforschung der kritischen Erscheinungen des Kohlendioxyds ist daher auch besonders reichhaltig.

Die Verflüssigung des Kohlendioxyds wurde zuerst 1823 von Faraday bei einem Druck von 36 Atmosphären beobachtet. Flüssige Kohlensäure ist eine farblose Flüssigkeit, die sehr leicht löslich in Alkohol und Äther ist, sich aber mit Wasser nicht mischt. Der Dampfdruck des verflüssigten Gases wurde von Faraday[678]), Regnault[679]), Cailletet[680]), Villard[681]) und Kuenen und Robson[682]), Amagat[683]) bestimmt. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle für gleiche Temperaturen zusammengestellt. (Drucke in Atmosphären)

Temp.	1845 Faraday	1862 Regnault	1878 Cailletet	1897 Villard	1902 Kuenen u. Robson
—80°	1,14 (79,3°)	—	1,00	1,00 (—79°)	—
—75°	—	—	1,55 (74°)	—	—
—70°	2,28 (70,6°)	—	2,08	—	—
—65°	—	—	3,10 (64°)	—	—
—60°	—	—	3,90	—	4,30
—55°	—	—	5,46 (54°)	—	5,35
—50°	—	—	6,80	—	6,60
—45°	8,88 (45,5°)	—	8,72 (44°)	—	8,12
—40°	—	—	10,25	—	9,82
—35°	—	—	12,70 (34°)	—	11,8
—30°	15,47 (30,6°)	—	—	—	14,0
—25°	—	17,12	—	—	16,5
—20°	—	19,93	—	—	19,3
—15°	—	23,14	—	—	22,4
—10°	—	26,76	—	—	26,0
			1892 Amagat		
—5°	33,15	30,84		—	30,0
0°	38,5	35,40	35,4	34,25	34,3
+5°	—	40,47	—	—	—
10°	—	46,05	44,4	44,35	—
15°	—	52,17	—	49,90	—
20°	—	58,84	56,4	56,30	—
25°	—	66,07	—	—	—
30°	—	73,84*)	70,7	—	—

*) Regnault berechnete die Tensionen noch bis zu Temperaturen oberhalb der kritischen.

Neuerdings sind von Zeleny und Smith[684]) sehr exakte Tensionsbestimmungen an kondensierter Kohlensäure angestellt worden, welche für flüssige CO_2 noch 10^0 unter den Tripelpunkt herabreichen, und für feste CO_2 ein Temperaturintervall von —134 bis —56,4° umfassen. Bei noch viel tieferen Temperaturen untersuchte Nernst[684a]) den Dampfdruck des festen Kohlendioxyds.

Flüssige Kohlensäure Z. u. S.[684]).

t	Tension Atmosph.	m Hg	t	Tension Atmosph.	m Hg
—65,5°	3,30	2,508	—40°	9,88	7,51
—64°	3,58	2,721	—38°	10,67	8,11
—62°	3,98	3,01	—35°	11,92	9,06
—60°	4,35	3,306	—32°	13,30	10,11
—58°	4,75	3,610	—30°	14,31	10,80
—56,4° (Tripelpunkt)	5,11	3,911	—28°	15,10	11,48
—56°	5,19	3,945	—25°	16,74	12,72
—54°	5,66	4,31	—22°	18,33	13,93
—52°	6,18	4,70	—20°	19,52	14,83
—50°	6,73	5,115	—18°	20,65	15,69
—48°	7,30	5,55	—15°	22,46	17,07
—46°	7,89	6,00	—12°	24,50	18,62
—44°	8,53	6,48	—10°	25,83	19,63
—42°	9,18	6,98	—7°	27,80	21,13

Feste Kohlensäure Z. u. S.[684]).

—56,4° (Tripelpunkt)	5,11	3,911	—65°	2,78	2,10
—57°	4,85	3,685	—66°	2,59	1,955
—58°	4,51	3,43	—68°	2,21	1,68
—59°	4,20	3,19	—70°	1,88	1,44
—60°	3,92	2,98	—72°	1,638	1,24
—61°	3,67	2,79	—74°	1,395	1,060
—62°	3,43	2,605	—75°	1,283	0,975
—63°	3,20	2,43	—77°	1,102	0,839
—64°	2,98	2,265	—78,2°	1,00	0,75

t	cm Hg	t	cm Hg	t	cm Hg	t	cm Hg
—80°	65,7	—98°	14,1	—116°	2,2	—134°	0,1
—82°	55,8	—100°	11,9	—118°	1,8	Nernst[684a])	
—84°	47,3	—102°	9,9	—120°	1,4		
—86°	40,0	—104°	8,0	—122°	1,1	—138°	0,0600
—88°	34,0	—106°	6,4	—124°	0,8	—142°	0,0278
—90°	28,8	—108°	5,3	—126°	0,6	—146°	0,0123
—92°	24,1	—110°	4,3	—128°	0,45	—150°	0,0050
—94°	20,2	—112°	3,4	—130°	0,25	—154°	0,0024
—96°	17,0	—114°	2,7	—132°	0,15		

Auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems wurden von Frl. Falk[684b]) unter Benutzung dieser Messungen Formeln für die Abhängigkeit des Dampfdrucks $p_{fl.}$ des flüssigen, und des Sublimationsdrucks p_{fest} des festen Kohlendioxyds von der Temperatur aufgestellt:

$$\log p_{fl.} = -\frac{4970}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}03239}{4{,}571} P + 3{,}17$$

$$\log p_{fest} = -\frac{6000}{4{,}541\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}009982}{4{,}571} P + 3{,}17$$

Kritischer Zustand. Die Daten für den kritischen Zustand wurden nach Andrews[677]) noch von verschiedenen Forschern untersucht. Im folgenden sind die von Andrews[685]), Cailletet und Mathias[686]), Amagat[687]), Chappuis[688]) und Dewar[689]) ermittelten Zahlenwerte neben den Werten für die Konstanten a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung angegeben.

$t_{krit.}$	$p_{krit.}$	$v_{krit.}$	$d_{krit.}$	a	b	Beobachter
31,1⁰	73,0	—	—	0,00717	0,001908	Andrews[677])
30,92⁰	77,0	0,0066	—	0,00678	0,001807	„ [685])
—	—	0,00428	0,45	—	—	Cailletet und Mathias
31,35⁰	72,9	—	0,464	0,00719	0,001912	Amagat
31,4⁰	—	—	—	—	—	Chappuis
31,9⁰	77	—	—	0,00683	0,001813	Dewar

Die weitgehende Untersuchung der Kohlensäure gestattete eine gründliche Prüfung der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Um diese mit den von Amagat beobachteten Werten der spez. Volumina der CO_2 in flüssigem und gasförmigem Zustand in Übereinstimmung zu bringen, wurde sie von Sarreau[690]) modifiziert und die Konstanten berechnet. Auch von anderen (Goebel[691])) wurden an dem Beobachtungsmaterial der Kohlensäure verallgemeinerte Zustandsgleichungen geprüft. Jamin[692]) untersuchte die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Zustands genauer und kam zu dem Resultat, daß auch oberhalb der kritischen Temperatur das Gas noch in einem flüssigen Zustand vorhanden ist, obgleich es gasförmig erscheint, und daß erst bei 35,5⁰ der Übergang in den wahren Gaszustand eintritt. Er schließt dies aus dem anomalen Verhalten der Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Drucken oberhalb der kritischen Temperatur. Zu ähnlichen Resultaten gelangen Cailletet und Colardeau[693]), sowie auch Wesendonk[694]), indem sie nachweisen, daß beim kritischen Punkte einige physikalische Eigenschaften, z. B. die Lösungsfähigkeit für Jod, nicht gleichzeitig mit dem Verschwinden der Trennungsfläche verschwinden. Cailletet und Colardeau definieren daher die kritische Temperatur als diejenige, bei der Flüssigkeit und der darüber befindliche Dampf die Fähigkeit haben, sich in allen Verhältnissen zu mischen.

Aus den kritischen Daten wurde von Nernst die „chemische Konstante" des Kohlendioxyds = 3,2 berechnet, während sich aus Dampfdruckmessungen nach Falck[684b]) 3,17 ergab.

Die Verflüssigung und die kritischen Zustände bei Gemischen von Kohlensäure mit anderen Gasen und Dämpfen sind vielfach untersucht worden. Es

seien hier nur die untersuchten Gemische angegeben. Genaueres vgl. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte II.

CO_2 gemischt mit	Beobachter
Wasserstoff	Verschaffelt[695]).
Sauerstoff	Keesom[696]).
Stickstoff	Andrews[697]), Tsuruta[698]).
Luft	Lala[699]).
Schwefeldioxyd	Blümcke[700]), Pictet[701]), Caubet[702]).
Stickstoffoxydul	Caubet[703]).
Chlorwasserstoffsäure	Dewar[704]), Ansdell[705]), van der Waals[706]).
Äthan	Kuenen[707]), Kuenen u. Robson[682]).
Acetylen	Dewar[704]), Kuenen[707]).
Cyan	Cailletet u. Hautefeuille[708])
Methylchlorid	Kuenen[709]), Caubet[702]).
Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol, Phosphortrichlorid	Dewar[704]).

Centnerszwer und Zoppi[710]) untersuchten den Verlauf der kritischen Kurven für eine Reihe von Gemischen und verglichen sie mit den Forderungen der Regel von Straus und Pawlewski, welche verlangt, daß sich die kritischen Temperaturen der Gemische zweier flüchtiger Substanzen nach der Mischungsregel berechnen lassen. Sie fanden eine Übereinstimmung nur bei Gemischen von CO_2 mit Stickstoff, positive kritische Kurven mit Wasserstoff, Sauerstoff, Methylchlorid, Schwefeldioxyd, negative mit Chlorwasserstoffsäure, kritische Kurven mit einem Maximum bei Gemischen von CO_2 mit Acetylen und mit einem Minimum mit Äthan und Stickstoffoxydul. Nach Jamin[692]) treten bei der Kompression der Kohlensäure bei Gegenwart anderer Gase äußerlich ähnliche Erscheinungen, wie die beim kritischen Punkt dadurch ein, daß das über der flüssigen CO_2-Schicht befindliche leicht kompressible andere Gas die Dichte der verflüssigten Kohlensäure erreicht. Dadurch verwischt sich die Grenzlinie und der Meniskus verschwindet. Die Druckgrenze, wo dies bei verschiedenen Gasen geschieht, ist bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Jamin bestimmte sie für CO_2 mit Luft und Wasserstoff:

t	15^0	17^0	19^0	21^0	23^0	25^0
$CO_2 + $ Luft	135	125	114	102	90	79 Atm.
$CO_2 + H_2$	245	227	208	190	172	153 „

Dichte der flüssigen Kohlensäure. Die Dichte der verflüssigten Kohlensäure D nimmt mit steigender Temperatur ab, die Dichte des gesättigten Dampfes d zu. Bei der kritischen Temperatur müssen sie einander gleich werden. Die von Amagat[711]), Cailletet und Mathias[712]) und Behn[713]) ermittelten Werte sind für gleiche Temperaturen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der 5. Kolumne geben die absolute Abnahme der Dichte bei einer Erwärmung um 1^0 nach Behn an. Dieselbe ist schon beim Erstarrungspunkt ($-56{,}4^0$) etwa so groß wie die der Gase und wächst zuerst langsam, dann immer schneller bis zur kritischen Temperatur, bei welcher sie unendlich wird.

Temp.	Amagat		Cailletet und Mathias, Behn		Behn	Differenz pro 1°
	D	d	D	d	D	
—60°	—	—	—	—	1,191	0,00367
—50°	—	—	—	—	1,154	0,00374
—40°	—	—	—	—	1,116	0,00392
—30°	—	—	—	0,0352 (—29,8°)	1,075	0,00422
—20°	—	—	—	0,0526 (—21,8°)	1,031	0,00468
—10°	—	—	0,966 (—11,5°)	—	0,981	0,00525
0°	0,914	0,096	—	—	0,925	0,00602
+10°	0,856	0,133	—	—	0,860	0,00735
20°	0,766	0,190	0,770 (19,7°)	0,2014	0,772	—
30°	0,598	0,334	—	0,3507 (30,2°)	—	—
30,5°	0,574	0,356	—	—	—	—
31°	0,536	0,392	—	—	—	—
31,35°	0,464	0,464	—	—	—	—

Kohlensäure als Lösungsmittel. Sowohl flüssige als gasförmige Kohlensäure, die unter hohem Druck steht, ist imstande die Rolle eines Lösungsmittels zu spielen. Daß sich flüchtige organische Substanzen, wie Naphtalin und Kampfer, darin lösen, war schon Gore[714]) bekannt. Dewar[715]) beobachtete, daß Kampfer sich beim Komprimieren der CO_2 sowohl in der Flüssigkeit wie im Gasraum löst und beim Nachlassen des Druckes sich in Kristallen ausscheidet. Cailletet[716]) und Villard[717]) beobachteten die Löslichkeit des Jods in der Nähe des kritischen Punktes, wobei auch oberhalb desselben das Absorptionsspektrum des Jods nicht das des Joddampfes war. Nach Doelter[718]) sollen Silikate in flüssiger Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser ziemlich löslich sein. Von Büchner[719]) wurde ein großes Beobachtungsmaterial zusammengebracht und dabei festgestellt, daß alle anorganischen Substanzen außer Jod, Borsäure, PCl_5, $AsBr_3$, $SbBr_3$, gelber Phosphor und Brom in flüssiger CO_2 unlöslich sind. Eine Reihe flüchtiger organischer Stoffe ist in allen Verhältnissen mischbar, bei anderen gibt es untere und obere kritische Temperaturen einer gesättigten Lösung. Bei einigen Alkoholen und substituierten Nitrobenzolen findet beschränkte Mischbarkeit statt. Flüssige Kohlensäure ist kein dissoziierendes Lösungsmittel. Es unterscheidet sich stark von anderen kondensierten Gasen, wie SO_2 und NH_3, die anorganische Salze leicht lösen, oder von HCl, HBr, HJ, H_2S, in denen viele organische Körper leicht löslich sind. Es nähert sich mehr dem durch ein geringes Leitvermögen ausgezeichneten flüssigen Cyan.

Oberflächenspannung der verflüssigten Kohlensäure. Diese wurde von Verschaffelt[720]) in einem Intervall von —24,3 bis 20,9° bestimmt. Und zwar nimmt sowohl die kapillare Steighöhe a^2 (mm) als auch die daraus berechnete Oberflächenspannung α in $\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$ mit steigender Temperatur stark ab.

t	a^2 mm²	$\alpha \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$	t	a^2 mm²	$\alpha \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$
—24,3°	1,950	9,21	15,2°	0,585	1,82
+ 8,9°	0,821	2,90	20,9°	0,375	1,00

Schmelzpunkt und Tripelpunkt. Aus der Tabelle (S. 151) ist ersichtlich, daß der Tripelpunkt der Kohlensäure: fest-flüssig-gasförmig bei —56,4^0 und 5,11 Atmosphären liegt. Derselbe wurde von Faraday bei —56,5 bis —57,5^0 und 5,3 Atmosphären und von Villard bei 56,7^0 und 5,1 Atmosphären beobachtet. Von Tammann[721]) wurden sehr interessante Versuche über die Veränderung des Schmelzpunktes durch Druck angestellt. Er fand, daß er sich durch starke Druckerhöhung nach höheren Temperaturen verschob und beobachtete die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte:

Druck in kg	Schmelzpunkt	Druck in kg	Schmelzpunkt
500	—47,4^0	2500	—12,25^0
1000	—38,0^0	3000	— 4,0^0
1500	—28,8^0	3500	+ 3,5^0
2000	—20,5^0	4000	+10,5^0

Dabei zeigte es sich, daß diese Werte stabilen Zuständen nur bis zu —7,5^0 und 2800 Atmosphären entsprachen. Oberhalb dieser Temperatur schmilzt bei Druckerniedrigung die unter gewöhnlichen Bedingungen bekannte feste Form der Kohlensäure und geht in eine zweite davon verschiedene über, welche bei allen Temperaturen unterhalb —7,5^0 und bei allen Drucken unter 2800 Atmosphären instabil ist. Bei Druckerhöhung kann sich wieder die erste Form bilden. Es liegt hier ein sehr vollständig untersuchter Fall der Gleichgewichtsverhältnisse eines monotropen Körpers vor. Die Verhältnisse sind schematisch in dem P, T-Diagramm (Fig. 8) wiedergegeben. Die ausgezogenen Linien entsprechen stabilen, die punktierten instabilen Zuständen. Die Dampfdruckkurve BO_1 der festen Kohlensäure I vereinigt sich bei dem Tripelpunkt O_1 mit der Dampfdruckkurve O_1A der flüssigen und der Schmelzkurve O_1O_4 fest I, — flüssig, welche von Tammann von dem Punkte O_1 bei —56,4^0 und 5,11 Atm. bis über O_4 bei —7,5^0 und 2800 Atm. hinaus in das instabile Gebiet O_4C hinein bis zu +10,5^0 und 4000 Atm. verfolgt werden konnte. Wenn man auf einem Punkt der Kurve O_4C den Druck erniedrigt, so gelangt man auf die stabile Kurve O_4E, auf welcher die zweite feste Modifikation der CO_2 und flüssige Kohlensäure koexistieren. Diese konnte bis zu +10,9^0 bei 3487 Atm. Druck verfolgt werden. Es liegt hier also eine Schmelzkurve vor, welche bis nahe an die kritische Temperatur der flüssigen Phase bei 31^0 beobachtet werden konnte. Wenn man den Druck in dem Gebiet DO_4E erhöht, so erreicht man die andere stabile Kurve O_4D, auf welcher die beiden festen Formen der Kohlensäure nebeneinander beständig sind. Diese Um-

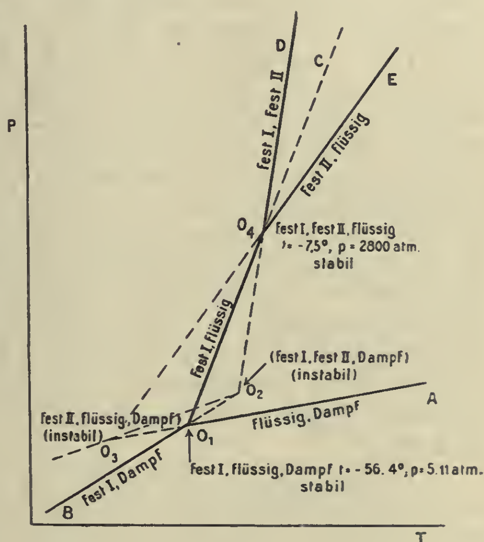


Fig. 8.

wandlungskurve läuft vom Punkte O_4 nach $+15^0$ bei 4900 Atm. Druck. Die von O_4 an instabile Schmelzkurve O_4C der ersten festen Modifikation, welche wie fast alle Schmelzkurven bei den niedrigeren Drucken gradlinig erscheint, krümmt sich bei höheren Drucken zu der P-Achse. Tammann berechnete die maximale für dieselbe denkbare Temperatur zu $+60^0$ und den dabei auftretenden Druck zu 13000 Atm. Dieser Wert hat natürlich, da er sich weit oberhalb des kritischen Zustandes der flüssigen Phase befindet, keine reale Bedeutung. Wenn man die Schmelzkurve O_4E der zweiten festen Form über den Schmelzpunkt O_4 hinaus verlängert, so schneidet dieselbe die Dampfdruckkurve der flüssigen Kohlensäure bei ihrer Verlängerung über O_1 hinaus im Punkte O_3 bei 1 Atm. und ca. -85^0. Es wäre dieses der instabile Tripelpunkt fest II, flüssig, Dampf.

Feste Kohlensäure. Bei gewöhnlichem Druck kann flüssige CO_2 nicht bestehen, sie erstarrt dann zu einem festen Schnee. Die Darstellung der festen Kohlensäure geschieht daher auch so, daß man flüssige Kohlensäure aus den Bomben bei Atmosphärendruck austreten läßt. Die bei der schnellen Verdampfung auftretende Temperaturerniedrigung läßt sie dann zu Kohlensäureschnee erstarren, den man zweckmäßig in einem Sack, den man an der Ausflußöffnung der Bombe befestigt hat, auffängt. Der Dampfdruck der festen Kohlensäure ist schon in der Tabelle (S. 151) wiedergegeben. Der Sublimationspunkt, bei dem der Druck = 1 Atm., ist von Regnault und später von Zeleny und Smith bei $-78{,}2^0$, von Pictet bei -80^0 und von Villard und Jarry bei -79^0 bestimmt worden. Die Siedepunkte bei anderen Drucken ergeben sich aus den Dampfdruckkurven. In der gewöhnlichen Form des Kohlensäureschnees stellt die feste CO_2 eine lockere weiße Masse dar. Ihr spezifisches Gewicht wurde von Landolt[722]) nach dem Zusammenpressen in einen Zylinder zu 1,2 bestimmt. Behn[713]) ermittelte dafür beim Suspendieren in Äther den höheren zuverlässigeren Wert 1,53. Durch Abkühlen kann man die feste CO_2 in glasklaren Stücken erhalten, wie schon 1844 Faraday und später Loir und Drion[723]) beobachteten. Nach Villard und Jarry[724]) drehen die so entstandenen Kristalle nicht die Polarisationsebene des Lichtes. Durch Sublimieren der festen CO_2 in einem unter -79^0 abgekühlten Raum konnte Behn große klare Stücke erhalten, deren Dichte 1,56 war.

Der Kohlensäureschnee erzeugt auf der Haut kein Kältegefühl, da er von derselben durch eine wärmeisolierende dünne Gashaut getrennt ist. Erst beim Zerdrücken entstehen schmerzhafte Verletzungen. Bei der Darstellung der festen Kohlensäure durch Einfließenlassen der flüssigen in einen Sack treten starke elektrische Potentialdifferenzen auf, welche zu Lichterscheinungen und Funken Veranlassung geben können (Hausknecht[725])).

Kältemischungen. Eine Hauptverwendungsart der leicht und billig zu erhaltenden festen Kohlensäure ist die Erzeugung konstanter Kältebäder von tiefer Temperatur. Beim Mischen von Kohlensäureschnee mit Äther erhält man -80^0, mit Methylchlorid -85^0, beim Durchleiten von Luft -90^0 (Villard und Jarry), mit Aceton nach Moissan[726]) sogar -110^0.

Eine Theorie dieser Erscheinungen vom Standpunkt der Phasenregel gibt Roozeboom[727]): In der Fig. 9 (S. 157) stellt I den Sublimationspunkt (78^0) der festen CO_2 für 1 Atm. dar, F den Siedepunkt des beigemengten Lösungsmittels, z. B. Alkohol bei 1 Atm. EDF ist die Siedekurve des flüssigen Gemisches, ECF die

dazu gehörige Dampfkurve. E ist also die Siedetemperatur der unterkühlten flüssigen CO_2, welche nicht realisierbar ist. Der Siedepunkt C der gesättigten Lösung liegt also stets zwischen der Siede- und Sublimationstemperatur der Kohlensäure. Wenn nun die Siedepunkte E und F sehr weit auseinander liegen, so ist im allgemeinen die Dampfkurve ECF sehr steil und der Schnittpunkt mit der Sublimationskurve IC sehr nahe an der CO_2-Achse. Es erklärt sich hieraus auch der Umstand, daß der Siedepunkt des Dreiphasengebildes: feste Kohlensäure, Alkohol, Dampf bei A (—80⁰) so nahe bei dem Sublimationspunkt der reinen CO_2 liegt. Da jedoch über die Dampfkurven der Gemenge von CO_2 mit anderen Substanzen sehr wenig bekannt ist, so läßt sich im allgemeinen nicht direkt aus dem Siedepunkt der zugesetzten Flüssigkeit auf den Siedepunkt des Dreiphasengebildes schließen. Außer mit Alkohol und Äther liegt dieser z. B. auch mit verflüssigtem Chlor bei —80⁰, mit Aceton dagegen bei —88⁰. Bei Verminderung des Partialdrucks der Kohlensäure, welcher sich durch Evakuieren oder durch Durchleiten von Luft bedeutend herabsetzen läßt, verschieben sich die besprochenen Verhältnisse zu tieferen Temperaturen, die wie erwähnt bis —110⁰ für den Siedepunkt des Systems: CO_2-Aceton herabsinken können.

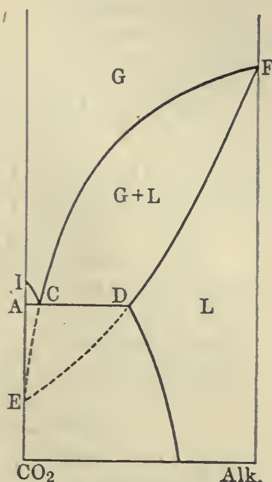


Fig. 9.

Spezifische Wärme. Die spez. Wärme der Kohlensäure bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die von Regnault[728]) zuerst in seinen klassischen Untersuchungen angewandte Strömungsmethode wurde später von E. Wiedemann[729]), in neuester Zeit von Holborn mit Austin[730]) und Henning[731]) erheblich verfeinert. Die von den beiden ersten Beobachtern angestellten Versuche erstreckten sich auf die Bestimmung der spez. Wärme bei konstantem Druck zwischen 200⁰ und Zimmertemperatur, die letzten Bestimmungen von Holborn und Austin ergeben die mittlere spez. Wärme zwischen 440, 630, 800 und 20⁰ und die von Holborn und Henning erstrecken sich bis 1400⁰. Bei konstantem Volum wurde die spez. Wärme der Kohlensäure bei 100⁰ von Joly[732]) mit dem Dampfkalorimeter bestimmt. Bei sehr hohen Temperaturen gelingt es, die spez. Wärme der Gase aus Explosionsversuchen nach der Methode von Mallard und Le Chatelier[733]) zu ermitteln. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Aus dem mittels eines Manometers gemessenen Maximaldruck der Explosion kann man die maximale Temperatur des Endgasgemisches nach den Gasgesetzen berechnen, und da die bei der Explosion entwickelten Wärmemengen aus den thermischen Daten bekannt sind, so ergibt sich gleichzeitig die Wärmekapazität des Gasgemisches. Berthelot und Vieille[734]), Mallard und Le Chatelier, Clerk[735]) und in einer neuen Arbeit Langen[736]) lassen die bei der Explosion auftretenden Drucke durch eine Schreibvorrichtung aufzeichnen und bestimmen daraus den Anfangsdruck graphisch; Sarreau und Vieille[737]) benutzen zur Ermittlung der bei der Explosion der Gasgemische auftretenden Drucke ein Zerquetschungsmanometer, in welchem ein massives Kupferstück durch den bei der Explosion auftretenden Druck gestaucht wird. Zur Bestimmung der spez. Wärme der Kohlensäure ließ man in den Explosions-

gefäßen Kohlenoxydknallgas explodieren. Im folgenden sind einige der von den verschiedenen Beobachtern ermittelten Zahlenwerte wiedergegeben. (Näheres über die Ausführungsart der verschiedenen Methoden vgl. die kritischen Ausführungen in Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905).

Mittlere Molekularwärme bei konstantem Druck:

$8,28 + 0,00596\,t$ . . . . Regnault (1862),
$8,56 + 0,005038\,t$ . . . . Wiedemann (1876),
$6,5 + 0,0037\,T$ . . . . Mallard u. Le Chatelier (1887),
$8,92 + 0,00304\,t - 0,00000073\,t^2$ . . Holborn u. Austin (1905),
$8,85 + 0,00327\,t - 0,00000079\,t^2$ . . „ „ Henning (1907).

Mittlerere spez. Wärme bei konstantem Druck:

$0,2028 + 0,0000692\,t - 0,0000000167\,t^2$ Holborn u. Austin (1905),
$0,2010 + 0,0000742\,t - 0,000000018\,t^2$ „ „ Henning (1907).

Wahre Molekularwärme bei konstantem Druck:

$8,28 + 0,01192\,t$ . . . . Regnault (1862),
$8,56 + 0,010076\,t$ . . . . Wiedemann (1876),
$8,92 + 0,00608\,t - 0,0000022\,t^2$. . . Holborn u. Austin (1905),
$8,85 + 0,00653\,t - 0,0000024\,t^2$. . . „ „ Henning (1907).

Mittlere Molekularwärme bei konstantem Volum:

$4,33\,(T \cdot 10^{-2})^{0,367}$ . . . . Mallard u. Le Chatelier (1881);
$6,5 + 0,00387\,t$ . . . . „ „ „ (1890),
$6,3 + 0,006\,t - 0,00000118\,t^2$ . . . „ „ „ (1881),
$6.7 + 0,0026\,t$ . . . . Langen (1903).

Wahre spez. Wärmen bei konstantem Druck für verschiedene Temperaturen [730]):

Temperatur						Beobachter
0°	100°	200°	400°	600°	800°	
0,1870	0,2145	0,2396	—	—	—	R. 1862
0,1952	0,2169	0,2387	—	—	—	W. 1872
0,188	0,214	0,239	0,284	0,323	0,3551	M. u. L., Ch. 1881
0,198	0,210	0,222	0,245	0,269	0,292	L. 1903
0,2028	0,2161	0,2285	0,2502	0,2678	0,2815	H. u. A. 1905

Durch die neuesten Versuche von Holborn und Henning [731]) wurde ein direkter Anschluß der Durchströmungsmethoden an die nur bei hohen Temperaturen möglichen Explosionsversuche erreicht, welcher eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit der Interpolationsformel von Langen ergab. In der folgenden Tabelle sind die mittleren spez. Wärmen bei konstantem Druck, welche sich nach beiden Methoden ergeben, zusammengestellt.

t	H. u. H.	L.	t	H. u. H.	L.
0°	0,2010	0,198	1000°	0,2572	0,257
200°	0,2151	0,210	1200°	0,2641	0,269
400°	0,2278	0,221	1400°	0,2696	0,281
600°	0,2390	0,233	1600°	(0,2736)	0,292
800°	0,2491	0,245			

Die spez. Wärmen bei verschiedenen Drucken wurden von Joly[738]) mit dem Dampfkalorimeter untersucht.

Das Verhältnis der spez. Wärmen wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle enthalten.

Temp.	k	Methode	Beobachter
Z. T.	1,291	Adiabatische Dilatation	Cazin[740]) (1862)
19^0	1,305	"	Röntgen[741]) (1873)
$9-34^0$	1,265	Periodische Kompressionen	Müller[742]) (1883)
Z. T.	1,295	Adiabatische Kompression	Maneuvrier u. Fournier[743]) (1896)
$4-11^0$	1,2995	Adiabatische Dilatation	Lummer u. Pringsheim[744]) (1898)
Z. T.	1,326	Tonhöhe einer Pfeife	Dulong[745]) (1829)
Z. T.	1,277	"	Masson[746]) (1853)
0^0	1,3113	Staubfiguren	Wüllner[747]) (1878)
100^0	1,2843	"	"
$12-20^0$	1,2914	Resonanzmethode	Low[748]) (1894)
Z. T.	1,308	Staubfiguren	Capstick[749]) (1895)
50^0	1,708	50 Atm. berechnet aus den Versuchen von Joly[738])	Amagat[750]) (1895)
50^0	1,903	60 " berechnet aus den Versuchen von Joly[738])	"
50^0	2,327	70 " berechnet aus den Versuchen von Joly[738])	"

Die spez. Wärme der verflüssigten Kohlensäure wurde von Dieterici[751]) angenähert bestimmt. Er fand, daß die spez. Wärme c_v der flüss. CO_2 zwischen 25 und 0^0 zwischen 0,23 und 0,3, die des gesättigten Dampfes zwischen 0,15 und 0,2 liegt. Letztere ist also etwas kleiner.

Die Sublimationswärme der festen Kohlensäure wurde von Behn[752]) bei -79^0 zu 142,4 cal pro Gramm CO_2 bestimmt. Es ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit dem von Favre[753]) gemessenen, der 138,7 Cal fand. Aus dem Temperaturkoeffizienten des Dampfdrucks bei -79^0, den Zeleny und Smith[684]) $= 6{,}35 \frac{\text{cm}}{\text{Grad}}$ bestimmt haben, läßt sich die Verdampfungswärme nach der bekannten Beziehung

$$r = (v_d - v_f)\, T \frac{dp}{dT}$$

berechnen. Wenn man für v_d das spez. Volum der gasförmigen CO_2 bei -79^0 355 annimmt, ergibt sich $r = 140$ cal. Kuenen und Robson[754]) berechnen aus Dampfdruckmessungen von Du Bois und Wills[755]), welche bei $-79^0 \frac{dp}{dt} = 5{,}5 \frac{\text{cm}}{\text{Grad}}$ finden, $r = 121$ cal.

Für die latente Verdampfungswärme des flüssigen Kohlendioxyds pro Gramm CO_2 zwischen den Temperaturen -25^0 und $+31^0$ wurde von Cailletet und Mathias[756]) eine Interpolationsformel aufgestellt:

$$r^2 = 118{,}485\,(31^0 - t) - 0{,}4707\,(31 - t)^2.$$

Die Werte für einige Temperaturen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

t	Verdampfungswärme pro g	pro Mol	Beobachter
—25°	72,23 cal	3200 cal	Cailletet u. Mathias[756])
0°	57,48 „	2500 „	„
0°	56,25 „	2480 „	Chappuis[757])
+ 6,5°	50,76 „	2200 „	Mathias[758])
22,04°	31,80 „	1400 „	„
29,85°	14,40 „	635 „	„
30,0°	11,60 „	510 „	Cailletet u. Mathias[756])
30,82°	3,72 „	165 „	„

Die von Frl. Falck[684b]) auf Grund der Nernstschen empirischen Beziehung für die Verdampfungs- und Sublimationswärme berechneten Formeln lauten:

$$r_{(flüss.)} = (4970 + 3{,}5\,T - 0{,}03239\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

$$r_{(fest)} = (6000 + 3{,}5\,T - 0{,}009983\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

π bedeutet den kritischen Druck und p den Dampfdruck der flüssigen oder festen Kohlensäure bei der Temperatur T. Die berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Cailletet und Mathias und Behn.

Bildungswärme der Kohlensäure. Die bei der Entstehung der Kohlensäure durch Verbrennen des Kohlenstoffs oder des Kohlenoxyds auftretende Wärmemenge ist eine der wichtigsten thermochemischen Konstanten. Auf diesem Wert beruhen alle Berechnungen der Bildungswärmen organischer Substanzen, sie bildet die Grundlage aller technischen und physiologischen Energieberechnungen. Man bestimmt die Bildungswärme einer organischen Substanz aus den Elementen, indem man ihre molekulare Verbrennungswärme bei der vollständigen Verbrennung von der Verbrennungswärme der entsprechenden Anzahl Kohlenstoffatome und Wasserstoffmolekeln und der noch vorhandenen anderen brennbaren Elemente abzieht. Die Zahlenwerte sind schon bei der Besprechung des elementaren Kohlenstoffs mitgeteilt worden (vgl. S. 46). Favre und Silbermann[759]) verbrannten Holzkohle, Zuckerkohle, Graphit und zweimal Diamant bei konstantem Druck und fanden die molekularen Verbrennungswärmen: 96980, 96530, 93360, 93240 und 94550 cal. Thomsen[760]) fand für amorphe Kohle 96960 cal. Die neueren Bestimmungen von Berthelot und Petit[761]) wurden durch Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe bei konstantem Volum ausgeführt und ergaben für amorphe Kohle 97650, für Graphit 94810 und für Diamant 94310 und 94340 cal. Da die Reaktion ohne Änderung des Volums geschieht, sind die Werte mit den nach der anderen Methode erhaltenen direkt zu vergleichen. Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlensäure wurde bei konstantem Druck von Berthelot[761]) = 68170 und von Thomsen[760]) = 67960 cal bestimmt. Durch Explosion in der Bombe ergab sich nach Berthelot[762]) nach Umrechnung auf konstanten Druck der etwas größere Wert 68300 cal.

Brechungsexponent. Die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte für gasförmige CO_2 bei 0^0 und 760 mm Druck stimmen im allgemeinen gut untereinander überein. Für die D-Linie ist das Mittel aus den Beobachtungen von Ketteler, Mascart, Perreau und Walker = 1,0004512,

für $\lambda = 8,96\ \mu$ im Ultrarot findet Koch[763]) den etwas größeren Wert n = 1,0004578, so daß wir es hier mit anomaler Dispersion zu tun haben. Für die Li-Linie gibt Ketteler 1,000448 und für die Tl-Linie 1,000451 an. Der Brechungsexponent der verflüssigten Kohlensäure ist nach Bleekrode[764]) stark abhängig von der Temperatur und von Spuren beigemengter Luft, die ihn etwas verkleinert. Es hängt dies mit der starken Veränderung der Dichte in der Nähe des kritischen Punktes zusammen. Für die D-Linie ist bei:

$t = 12,5^0$	$15,5^0$	$18,5^0$	24^0
$n = 1,199$	1,192	1,186	1,173.

Für die Molekularrefraktion ergibt sich für $t = 15,5^0$ 6,38 (flüss. CO_2) und 6,47 (gasf. CO_2).

Die Dielektrizitätskonstante der gasförmigen Kohlensäure bei 0^0 wurde von Boltzmann[765]) = 1,000946, von Klemenčič[766]) = 1,000985 bestimmt. Die Quadratwurzel aus diesen Werten 1,000473 und 1,000497 steht in gutem Einklang mit den Zahlenwerten für den Brechungsexponenten. Bei 15^0 und 10, 20, 40 Atmosphären Druck wurde von Linde[767]) D = 1,008, 1,020 und 1,060 ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Kohlensäure, unter dem Druck des gesättigten Dampfes gemessen, ist nach Linde bei

$t = -5^0$	0^0	$+10^0$	$+15^0$
$D = 1,608$	1,582	1,540	1,526.

Die aus den letzten Werten berechneten Brechungsexponenten, z. B. 1,237 für 15^0 und für unendlich lange Wellen sind höher als die für die D-Linie gemessenen, weil die Dispersion für Flüssigkeiten größer ist als für Gase.

Absorptionsspektrum des Kohlendioxyds. Das Gas ist selbst in großen Schichtdicken und bis zu einem Druck von 50 Atm. farblos und zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums keine merkbare Absorption. Dies wurde u. a. von Liveing und Dewar[768]) und für die extremsten Verhältnisse von Baccei[769]) festgestellt. Besonders ausgeprägt sind zwei starke Absorptionsgebiete im ultraroten unsichtbaren Teil des Spektrums. Dieselben wurden von Julius, Ångström[770]) und besonders von Paschen[771]) sehr genau untersucht. Die Bänder, die bei 2,6 und 4,36 μ ihr Maximum haben, entsprechen so starken Absorptionswerten, daß selbst der geringe Gehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd (ca. 0,03 Proz.) ausreicht, um sie in jedem Spektrum entstehen zu lassen. In einer Schicht von 33 cm werden 90 Proz. des durchgehenden Lichtes absorbiert, so daß entsprechend die Emission des glühenden Gases in diesen Spektralgebieten sehr nahe die eines schwarzen Körpers ist. In jeder Flamme, in welcher Kohlendioxyd entsteht, treten die beiden Bänder charakteristisch auf. Sie scheinen mit dem chemischen Prozeß der CO_2-Bildung verknüpft zu sein, und erscheinen auch im erhitzten reinen Kohlendioxyd, welches ja mit seinen Zerfallprodukten im steten Dissoziationsgleichgewicht steht. Die Lage des Maximums der Bänder ist abhängig von der Temperatur und rückt mit der Erwärmung zu immer längeren Wellen. So lag das Maximum des einen Bandes bei

$t = 17^0$	600^0	1000^0	1900^0
4,270	4,344	4,388	4,403.

Außer den beiden Absorptionsbändern im Ultrarot fanden Rubens und Aschkinass[772]) noch einen dritten Absorptionsstreifen, dessen Maximum bei 14,7 μ liegt. Alle drei Absorptionsgebiete sind äußerst schmal. In ihrer Nähe und in anderen Gebieten des ultraroten Spektrums ist eine Lichtschwächung

nicht zu beobachten. So wiesen Rubens und Nichols[773]) die völlige Durchlässigkeit für die Reststrahlen des Fluorits bei 24 μ und Rubens und Aschkinass[774]) für die des Steinsalzes bei 51 μ und des Sylvins bei 61 μ nach. Die starke Absorption der CO_2 im Ultrarot versuchte Arrhenius[775]) zu einer Erklärung der Eiszeitperioden in der Erdgeschichte heranzuziehen. Der Durchtritt der Sonnenstrahlung durch die Erdatmosphäre wird durch ihren Kohlendioxyd- und Wasserdampfgehalt nur in geringem Maße geschwächt, da das Maximum derselben, der hohen Sonnentemperatur entsprechend, im sichtbaren Teil des Spektrums liegt. Die Ausstrahlung der Erdkugel indessen, deren Temperatur eine niedrige ist, und deren Maximum im Ultrarot liegt, wird durch den CO_2-Gehalt der Atmosphäre gehindert. Arrhenius berechnet nun, daß geringe Änderungen dieses Gehaltes imstande sind, Temperaturveränderungen der Erdoberfläche um einige Grad hervorzurufen, so daß danach die Eiszeitperioden der Erde mit Zeiten zusammenfallen, in denen die Atmosphäre arm an Kohlendioxyd ist. Um diese Verhältnisse zu prüfen, beobachtete Arrhenius die Veränderung der Lichtschwächung bei konstanter Schichtdicke und vergrößertem Druck, jedoch nicht bei veränderter Schichtdicke. Er konnte so eine Zunahme der Absorption konstatieren. Die Beobachtungen von Tyndall[776]), Ångström[777]), Koch[778]) und Schäfer[779]) liefern nun aber das sichere Resultat, daß bei der Absorption des Kohlendioxyds das Beersche Gesetz, nach welchem eine Zunahme der Dichte denselben Einfluß auf die Stärke der Absorption in einem bestimmten Spektralgebiet hat, wie die Zunahme der Schichtdicke, nicht gilt, daß also selbst in den großen durchstrahlten Schichten der Atmosphäre die Absorptionsstreifen des Kohlendioxyds allerdings kräftig aber nur schmal sind, und sich nicht verbreitern, wie dies Arrhenius bei seinen Versuchen beobachtete. Die Verstärkung des Absorptionsmaximums bei Vergrößerung des Druckes findet nach Schäfer seine Erklärung darin, daß keine eigentlichen Absorptionsbänder vorhanden sind, sondern viele feine Absorptionslinien, welche sich bei Druckzunahme verbreitern. Dadurch werden die Zwischenräume zwischen ihnen ausgefüllt, was durch eine Verlängerung der durchstrahlten Schicht nicht geschieht.

Die Absorption des Kohlendioxyds für die ultravioletten Strahlen ist nach Kreusler[780]) und Schumann[781]) nur für brechbarere als 200 $\mu\mu$ und auch dann nur in geringem Maße vorhanden.

Radioaktivität. Nach den Untersuchungen von Elster und Geitel[782]) ist natürliches Kohlendioxyd, das aus tiefen Schichten vulkanischen Bodens hervordringt, radioaktiv. Durch Röntgen- und Radiumstrahlen wird Kohlendioxyd ebenso wie andere Gase leitend. Die Ionisation ist ca. 1,57 mal größer als die der Luft. Die Zahl entspricht ungefähr dem Verhältnis der Dichten der Gase (Strutt[783])).

Löslichkeit des Kohlendioxyds. Die Löslichkeit in Wasser soll hier als reine Gaslöslichkeit besprochen werden, über den Zustand des Kohlendioxyds in der wäßrigen Lösung und über die Gleichgewichte mit den Ionen der Kohlensäure wird weiter unten (S. 167ff.) das Nötige mitgeteilt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Wasser ungefähr das gleiche Volumen des Gases auf. Von Bunsen[784]) wurde der Absorptionskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

t =	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0
a =	1,7977	1,4497	1,1847	1,0020	0,9014.

Die Absorption des Kohlendioxyds in Wasser folgt bei niederen Drucken im allgemeinen dem Henryschen Verteilungssatz. Es ist so möglich, Wasser durch Einpressen von CO_2 mit dem Gase zu übersättigen, welches dann beim Wiederherstellen des Atmosphärendrucks in Blasen entweicht. Sowohl natürliche als künstliche Mineralwässer, welche längere Zeit das Kohlendioxyd unter erhöhtem Druck enthalten haben, halten das Gas auch bei gewöhnlichem Druck gern noch lange im übersättigten Zustand zurück. Besonders die natürlichen Wässer und gut abgelagerten CO_2-haltigen alkoholischen Flüssigkeiten zeigen diese Eigenschaft in hervorragendem Maße. So enthielt Selterwasser bei 8° 1,901 l CO_2 im Liter, während die im Gleichgewicht stehende Lösung nur 1,289 l enthalten sollte. Diese Gasübersättigung ist durch rauhe Flächen oder Staubteilchen auszulösen. Durch Verminderung des Kohlendioxydpartialdrucks über der Lösung beim Durchströmen von Luft oder beim Auskochen ist es möglich, die ganze CO_2 aus der Lösung zu entfernen. Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser wurde von Bohr und Bock[785]) genau bestimmt. α = Absorptionskoeffizient, q = g CO_2 auf 100 g Wasser.

t	α	q	t	α	q
0°	1,713	0,3347	18°	0,928	0,1789
1°	1,646	0,3214	19°	0,902	0,1736
2°	1,584	0,3091	20°	0,878	0,1689
3°	1,527	0,2979	21°	0,854	0,1641
4°	1,473	0,2872	22°	0,829	0,1591
5°	1,424	0,2774	23°	0,804	0,1541
6°	1,377	0,2681	24°	0,781	0,1494
7°	1,331	0,2590	25°	0,759	0,1459
8°	1,282	0,2494	26°	0,738	0,1407
9°	1,237	0,2404	27°	0,718	0,1367
10°	1,194	0,2319	28°	0,699	0,1328
11°	1,154	0,2240	29°	0,682	0,1293
12°	1,117	0,2166	30°	0,665	0,1259
13°	1,083	0,2099	35°	0,592	0,1105
14°	1,050	0,2033	40°	0,530	0,0974
15°	1,019	0,1971	45°	0,479	0,0862
16°	0,985	0,1904	50°	0,436	0,0762
17°	0,956	0,1845	60°	0,359	0,0577

Danach enthält bei 1 Atm. CO_2-Druck die gesättigte Lösung bei 18° 40,7, bei 25° 34 Millimol/l. — Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser bei höheren Drucken wurde von Wroblewski[786]) untersucht, der bei 0 und 12,43° ein mit wachsendem Druck P immer schnelleres Sinken des Quotienten S/P beobachtete, wo S den Sättigungskoeffizienten bedeutet. Es hängt dies offenbar mit den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zusammen, die Kohlendioxyd bei höheren Drucken zeigt.

P Druck in Atm.	S Sättigungskoeffizient		$\frac{S}{P}$	
	bei 0°	bei 12,43°	bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

Über die Verteilung des Kohlendioxyds zwischen der Gasphase und dem Wasser beim Schütteln desselben mit CO_2-haltiger Luft stellten Hantzsch und Vagt[787]) Versuche an:

t	c_1 % CO_2 im Wasser	c_2 % CO_2 in der Luft	$\frac{c_1}{c_2}$
0°	66,3	33,7	1,972
10°	58,0	42,0	1,382
20°	52,7	47,3	1,110
30°	46,3	53,7	0,86
40°	42,3	57,7	0,74
50°	38,4	61,6	0,63
70°	31,1	68,9	0,45

Das spez. Gewicht von Kohlendioxydlösungen, die 5—34 Volumina CO_2 enthielten, wurde von Blümcke[788]) bestimmt.

Die Lösungswärme eines Mols CO_2 in Wasser ist nach Thomsen 5800 und nach Berthelot und Petit 5600 cal.

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in Wasser durch zugesetzte Elektrolyte wurde von Geffken[789]) untersucht. Es wurde dabei gefunden, daß außer durch Salpetersäure, bei deren Zusatz sich die Löslichkeit von CO_2 etwas erhöht, durch alle untersuchten Zusätze eine Verminderung der Löslichkeit herbeigeführt wurde. In der folgenden Tabelle bedeutet n die Konzentration des Elektrolyten in Äquivalenten.

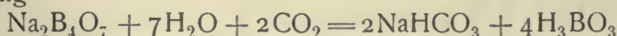
	t = 25° l_{Wasser} = 0,8255					t = 15° l_{Wasser} = 1,070				
n =	0,5	1	2	3	4	0,5	1	2	3	4
HNO_3	0,840	0,853	0,877	—	—	1,078	1,086	1,100	—	—
HCl	0,806	0,799	0,795	—	—	1,043	1,028	1,000	—	—
$^1/_2\,H_2SO_4$	0,794	0,770	0,730	0,698	0,667	1,018	0,978	0,917	0,870	0,828
CsCl	0,781	—	—	—	—	1,006	—	—	—	—
KNO_3	0,783	0,747	—	—	—	1,005	0,946	—	—	—
KJ	0,775	0,727	—	—	—	0,992	0,923	—	—	—
RbCl	0,769	0,788	—	—	—	0,989	0,921	—	—	—
KBr	0,768	0,713	—	—	—	0,986	0,914	—	—	—
KCl	0,759	0,700	—	—	—	0,976	0,897	—	—	—

Die beobachteten Erscheinungen wurden mit der Veränderung des Binnendrucks der wäßrigen Lösung durch den zugesetzten Elektrolyten in Zusammenhang gebracht, welcher in Beziehung zu der Oberflächenspannung steht. Von ähnlichen Gesichtspunkten aus untersuchte Christoff[604]) die Gaslöslichkeiten und fand, daß in Schwefelsäure-Wasser-Gemischen die CO_2-Löslichkeit durch ein Minimum geht (t = 20°).

Proz. H_2SO_4	95,6	61,62	35,82	0,0
l	0,9924	0,7191	0,6521	0,9674.

Ungefähr bei derselben H_2SO_4-Konzentration zeigt die Oberflächenspannung ein Maximum. Eine Anzahl von Salzen schwacher Säuren, welche durch Kohlendioxyd unter Bildung von Bicarbonaten zersetzt werden, erhöhen die

Löslichkeit der CO_2 in Wasser. Hierzu gehört der Borax, der mit CO_2 nach der Gleichung



$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O + 2CO_2 = 2NaHCO_3 + 4H_3BO_3$$

reagiert, Natriummetaborat, Ammoniumtriborat, Trinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Natrium- und Kaliummetaphosphat (Christoff).

Hydrat des Kohlendioxyds. Wroblewski[786]) machte bei der Untersuchung der CO_2-Löslichkeit unter hohem Druck die Entdeckung, daß sich bei 0° und 25 Atmosphären beim geringen Nachlassen des Druckes an den Rohrwänden ein kristallisiertes Hydrat des Kohlendioxyds bildete. Dasselbe blieb bis 12,7 Atmosphären als ein feiner Reif unverändert, verschwand bei weiterer Druckverminderung plötzlich und konnte durch Erhöhung des Druckes über diesen kritischen Druck hinaus wieder erzeugt werden. Dieses Hydrat, dem Wroblewski, und Hempel und Seidel[790]) die Formel $CO_2 \cdot 8H_2O$ zuerteilte, bildet sich auch oberhalb 0°. Der kritische Druck wird dann höher:

t =	0,48	2,7	3,6	5,3	6,1	6,8°
p =	12,7	16,7	17,9	21,8	23,3	26,1 Atmosphären.

Diese kritischen Drucke entsprechen den Dissoziationsspannungen des Hydrats. Diese wurden noch von Villard[791]) ergänzt, der allerdings für das Hydrat die Formel $CO_2 \cdot 6H_2O$ ermittelte, und daher bei —6° einen Dissoziationsdruck von 6,5, und bei +10° von 44,3 Atmosphären bestimmte. Die Bildungswärme berechnet sich danach zu 14900 cal.

Löslichkeit des Kohlendioxyds in nichtwäßrigen Lösungsmitteln und Gemischen. Alkohol. Für den Absorptionskoeffizienten α (ccm CO_2 unter Normalbedingungen pro ccm Alkohol) in Äthylalkohol stellte Henrich[792]) folgende Interpolationsformel auf:

$$\alpha = 4{,}3294 - 0{,}09426\,t + 0{,}0012354\,t^2.$$

Bohr[793]) bestimmte die Löslichkeit bis zu sehr tiefen Temperaturen und fand den Absorptionskoeffizienten α mit steigender Temperatur stark sinkend:

t =	—65	—25	—20	—15	—10	—5	0	+5°
α =	38,41	8,75	7,51	6,59	5,75	5,01	4,44	3,96
t =	+10	15	20	25	30	35	40	45°
α =	3,57	3,25	2,98	2,76	2,57	2,41	2,20	2,01.

Der Evasionskoeffizient, d. h. die Menge Kohlendioxd, welche pro Minute unter Normalbedingungen aus 1 qcm Oberfläche entweicht, wurde zu 0,524 gefunden, der Invasionskoeffizient zu 2,371. Die Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen wurde von O. Müller[794]) bei 20° untersucht. Bei einem Gemisch von 28 Gew.-Proz. Alkohol ist ein deutliches Minimum zu bemerken. Für absoluten Alkohol ist die Löslichkeit 2,6 angegeben, während Bohr 2,96 fand. Die Werte sind von Interesse im Hinblick auf die kohlendioxydhaltigen alkoholischen Getränke Bier und Schaumwein. Diese enthalten das Kohlendioxyd in übersättigtem Zustand. Für das Bier wurden die Verhältnisse von Emslander und Freundlich[795]) dahin aufgeklärt, daß die Kohlensäure von den im Bier enthaltenen positiven Kolloidstoffen adsorbiert ist, so daß der in vielen Fällen beobachtete größere Gehalt an CO_2 gegenüber gleichprozentigen Alkohollösungen dadurch verständlich erscheint. Nach Versuchen von Langer[796]) ist bei 0,6° in 4,265 Proz. Alk.: $\alpha = 1{,}64$ und α (Bier) = 1,7625.

Andere organische Lösungsmittel wurden von Just[602]) auf ihr Verhalten gegen Kohlendioxyd bei 20 und 25° geprüft. In der folgenden Tabelle sind

sie nach steigender Löslichkeit geordnet. Die Löslichkeit nimmt stets mit steigender Temperatur ab.

Flüssigkeit	l_{25^0}	l_{20^0}	l_{15^0}	$\frac{dl}{dt}$	$\frac{l_{20}}{1}\frac{dl}{dt}$
Glyzerin	0,0302	—	—	—	—
Wasser	0,8256	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff . .	0,8699	0,8888	0,9446	— 0,00747	— 0,00841
Jodbenzol	1,301	1,371	1,440	— 0,0139	— 0,01014
Anilin	1,324	1,434	1,531	— 0,0207	— 0,01444
o-Toluidin	1,381	1,473	1,539	— 0,0158	— 0,01073
m-Toluidin	1,436	1,581	1,730	— 0,0244	— 0,01543
Eugenol	1,539	1,653	1,762	— 0,0223	— 0,01349
Benzotrichlorid	1,643	—	—	—	—
Cumol	1,752	1,879	1,978	— 0,0196	— 0,01043
Carven	1,802	1,921	2,034	— 0,0232	— 0,01208
Dichlorhydrin	1,810	1,917	2,020	— 0,0210	— 0,01095
Brombenzol	1,842	1,964	2,092	— 0,0250	— 0,01273
Benzylchlorid	1,938	2,072	2,180	— 0,0242	— 0,01168
m-Xylol	2,090	2,216	2,346	— 0,0256	— 0,01155
Äthylenbromid	2,157	2,294	2,424	— 0,0267	— 0,01168
Chlorbenzol	2,265	2,420	2,581	— 0,0316	— 0,01306
Tetrachlorkohlenstoff .	2,294	2,502	2,603	— 0,0309	— 0,01236
Toluol	2,305	2,426	2,557	— 0,0256	— 0,01058
Benzol	2,425	2,540	2,710	— 0,0285	— 0,01122
Nitrobenzol	2,456	2,655	2,845	— 0,0389	— 0,01465
Benzaldehyd	2,841	3,057	3,304	— 0,0463	— 0,01515
Chloroform	3,430	3,681	3,956	— 0,0526	— 0,01432
Pyridin	3,656	3,862	4,291	— 0,0635	— 0,01644
Amylacetat	4,119	4,411	4,850	— 0,0731	— 0,01658
Essigsäuredehydrid . .	5,206	5,720	6,218	— 0,1012	+ 0,01773
Aceton	6,295	6,921	—	— 0,1252	— 0,01809
Methylacetat	6,494	—	—	—	—

Alkohole:

Methylalkohol	3,837	4,205	4,606	— 0,0769	— 0,01829
Äthylalkohol.	2,706	2,923	3,130	— 0,0424	— 0,01451
Propylalkohol	2,498	—	—	—	—
Isobutylalkohol. . . .	1,849	1,964	2,088	— 0,0239	— 0,01217
Amylalkohol.	1,831	1,941	2,058	— 0,0227	— 0,01169

Fettsäuren:

Essigsäure.	4,679	5,129	5,614	— 0,0935	— 0,01823
Propionsäure	4,078	4,417	4,787	— 0,0709	— 0,01605
Buttersäure	3,478	3,767	4,084	— 0,0606	— 0,01609

Besonders ausgesprochene Konstitutionseinflüsse des Lösungsmittels auf die Löslichkeit des Kohlendioxyds in den organischen Lösungsmitteln sind nicht vorhanden, wenn man von der kontinuierlichen Abnahme in der Reihe der Alkohole und Fettsäuren mit steigendem Molekulargewicht absieht.

Außerdem wurde die Löslichkeit des Kohlendioxyds in verschiedenen reinen Lösungsmitteln und binären Gemengen von einigen Forschern unter-

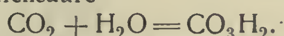
sucht[797, 798, 799]), von Christoff[604]) unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung.

Garelli und Falciola[799]) ermittelten die Gefrierpunktsdepression von CO_2 in Benzol- und Eisessiglösungen und konnten, da das Gas in diesen Lösungen das normale Molekulargewicht hat, die Löslichkeit beim Schmelzpunkt bestimmen, die in guter Übereinstimmung mit den nach Just berechneten Werten war.

Nach Hempel und Seidel[790]) vermag Kohlendioxyd nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Alkoholen bei tiefen Temperaturen leicht zersetzliche Verbindungen einzugehen. Dieselben entstehen beim Zusammenbringen von festem Kohlendioxyd mit den Alkoholen, enthalten von beiden Bestandteilen je ein Molekül und haben einen höheren Schmelzpunkt, als der entsprechende Alkohol. Es wurden so Verbindungen mit Äthyl-, Methyl-, Propyl-, tertiärem Butyl- und Amylalkohol erhalten.

Die Adsorption des Kohlendioxyds an Oberflächen ist von verschiedenen Seiten untersucht worden. Über das Haften von CO_2-Schichten an Glasoberflächen vgl. speziell die Arbeiten von Bunsen[800]), Kayser[801]) und Krause[802]).

Kohlensäure. Kohlendioxyd löst sich in Wasser in erheblicher Menge. Es hydratisiert sich dabei teilweise unter Bildung einer scheinbar sehr schwachen Säure, der Kohlensäure



$$CO_2 + H_2O = CO_3H_2.$$

Sie vermag mit den Oxyden der Metalle Salze zu bilden, die Carbonate genannt werden, und mit Ausnahme der Salze der Alkalimetalle alle in Wasser schwer löslich sind. Durch Zusatz von Säuren kann die schwache Kohlensäure aus den Carbonaten ausgetrieben werden. In freiem Zustand zerfällt sie sehr weitgehend in Kohlendioxyd und Wasser. Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid entsteht also als auffallendstes Zersetzungsprodukt der Carbonate und wird infolgedessen häufig als Kohlensäure bezeichnet. Die elektrolytische Dissoziation der wäßrigen Kohlendioxydlösung ist sehr gering, doch könnte der hydratisierte Anteil eine stark ionisierte Säure und ihre scheinbare Schwäche nur eine Folge der Anhydrisierung sein. Durch ihre nur kleine Konzentration an Wasserstoffionen wird Lackmus nicht zwiebelrot, sondern nur weinrot gefärbt. Wenn Wasser jedoch unter höherem Druck mit CO_2 gesättigt wird, erscheint die für Säuren charakteristische Färbung des Indikators. Eine Reihe von Eigenschaften der Säure ist eine direkte Folge ihrer geringen Dissoziation.

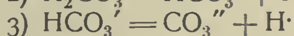
Die elektrolytische Leitfähigkeit der Kohlensäure wurde zuerst von Pfeiffer[803]) untersucht. Als zweibasische Säure vermag die Kohlensäure in Wasserstoffionen und zweiwertige Carbonationen oder einwertige Bicarbonationen zu dissoziieren.



$$1)\ H_2CO_3 = CO_3'' + 2H^{\cdot}$$



$$2)\ H_2CO_3 = HCO_3' + H^{\cdot}$$



$$3)\ HCO_3' = CO_3'' + H^{\cdot}$$

Die Dissoziation der gelösten Kohlensäure findet vorwiegend im Sinne der zweiten Gleichung statt, so daß die gemessene Leitfähigkeit durch die Konzentration und die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden beteiligten Ionen bestimmt ist. Von Pfeiffer wurden die Lösungen bei 0 und 12,5° bei einem Druck von 1 bis 25 Atmosphären untersucht. Die Bestimmungen sind nicht zur Berechnung des Dissoziationsgrades zu benutzen. Verdünntere Lösungen untersuchten Knox[804]) und Walker und Cormack[805]) bei

18^0. Letztere berechneten daraus die Dissoziationskonstante $k_1 = \frac{(CO_3H')\cdot(H^\cdot)}{(CO_3H_2)}$. Von Knox wurde folgende Tabelle aufgestellt, wo v die Verdünnung in Litern, Λ das Äquivalentleitvermögen in reziproken Ohm, α den Dissoziationsgrad und k_1 die Dissoziationskonstante bei 18^0 bedeutet:

v	Λ	α	$k_1 \cdot 10^7$
12,61	0,777	0,00210	3,76
18,43	0,932	0,00261	3,70
36,36	1,310	0,00367	3,72
53,2	1,580	0,00443	3,70
125	2,44	0,00684	3,77
287	3,74	0,01048	3,86
1099	8,01	0,02244	4,69

Walker und Cormack erhielten mit reinem, aus fester CO_2 verdampftem Gas die folgenden Werte:

v	Λ	α	$k_1 \cdot 10^7$
27,5	1,033	0,00289	3,05
55,0	1,450	0,00407	3,03
110	2,04	0,00575	3,02
		Mittel:	3,04

Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde von Walker und Cormack zu 356,5 angenommen und aus der Beweglichkeit des Bicarbonations, 40,5, und der des Wasserstoffions = 316 berechnet. Erstere ergab sich aus der Leitfähigkeit des Natriumbicarbonats.

Mit der Dissoziationskonstante $3040 \cdot 10^{-10}$ steht die Kohlensäure an erster Stelle der sehr schwachen Säuren Schwefelwasserstoff ($570 \cdot 10^{-10}$), Borsäure ($17 \cdot 10^{-10}$), Cyanwasserstoffsäure ($13 \cdot 10^{-10}$) und Phenol ($1,3 \cdot 10^{-10}$). Sie ist 60 mal schwächer als die Essigsäure ($180000 \cdot 10^{-10}$). Eine 0,1-norm. Lösung von Kohlensäure ist zu 0,17 Proz. dissoziiert. Wenn man die Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung berechnet, welche unter einem Kohlendioxyddruck steht, welcher dem Gehalt unserer Atmosphäre entspricht, also unter dem Druck von ca. 0,0003 Atmosphären CO_2, so erhält man die spezifische Leitfähigkeit $0,64 \cdot 10^{-6}$, während nach Kohlrausch die geringste Leitfähigkeit eines Wassers, welches mit Luft in Berührung destilliert wurde, zu $0,69 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde.

Die Frage, ob alles im Wasser gelöste Kohlendioxyd im hydratisierten und teilweise dissoziierten Zustand vorhanden ist, oder zum Teil als unverändertes CO_2, beantworteten Walker und Abegg[806]) in dem Sinne, daß die Prüfung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes keine Auskunft zu geben vermag, so daß hierüber noch keine Sicherheit herrscht. Wenn man nämlich ein Mol Kohlendioxyd in einem Volum V löst, und a den unveränderten Anteil des CO_2, b die undissoziierte H_2CO_3 und α den dissoziierten Teil bezeichnet, so ist

$$a + b + \alpha = 1. \quad (1)$$

Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Bildungsgleichung der Kohlensäure aus Kohlendioxyd und Wasser und nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz für die Ionisation müssen die Beziehungen gelten

$$\frac{a}{b} = r \quad \text{und} \quad \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot V} = k_1, \tag{2}$$

letztere Gleichung zunächst nur für den Fall, daß $a = 0$ ist; ist dies nicht der Fall, so ist statt $1 - \alpha$ im Nenner b einzusetzen. Nun ist aber

$$b = \frac{1}{1+r}\cdot(1-\alpha),$$

mithin

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot V} = \frac{1}{1+r}\,k_1 = K. \tag{3}$$

Aus (3) geht demnach hervor, daß in jedem Fall die Konstanz von $\alpha^2/(1-\alpha)\cdot V$ besteht, ob nun die Konstante r, welche die Gleichgewichtskonstante zwischen hydratisierter und anhydrischer CO_2 darstellt, einen endlichen Wert hat oder Null ist.

Die Dissoziationskonstante für das zweite Wasserstoffion der Kohlensäure konnte Bodländer[807]) auf einem Umwege bestimmen. In Lösungen der Carbonate ist das CO_3''-Ion in beträchtlicher Konzentration enthalten. Dieses hat nun die Eigenschaft, mit Wasser teilweise unter Bildung von Bicarbonation HCO_3' und Hydroxylionen zu reagieren



$$CO_3'' + H_2O = OH' + HCO_3'.$$

Dieser Hydrolyse ist es vorwiegend zuzuschreiben, daß die Carbonate der Alkalien, die einzigen, welche in erheblicher Weise in Wasser löslich sind, deutlich alkalische Reaktion zeigen. Der Grad dieser Hydrolyse wurde von Shields[808]) durch Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit in Sodalösungen bei 24,2° bestimmt, und bei einer Konzentration von

0,0238	0,0477	0,094	0,19 Mol Na_2CO_3 pro Liter
= 7,1	4,87	3,17	2,12 Proz. gefunden.

Die Konzentration der einzelnen Ionenarten in der Gleichung

$$k_2 = \frac{(H^\cdot)\cdot(CO_3'')}{(HCO_3')}$$

ergibt sich nun aus folgenden Überlegungen. Nach der vorigen Gleichung müssen gleich viel HCO_3' und OH'-Ionen in der Lösung vorhanden sein. Die Menge der CO_3''-Ionen ergibt sich aus der elektrolytischen Dissoziation der Lösung, welche nicht direkt meßbar ist, aber gleich der einer gleichkonzentrierten Natriumsulfatlösung angenommen werden kann. Für die verdünnteste der vier von Shields untersuchten Lösungen ist diese nach Kohlrausch 0,74 und die Hydrolyse 7,1 Proz. Man erhält so die Konzentrationen:

$$(Na^\cdot) = 0{,}74\cdot 2\cdot 0{,}0238 = 0{,}03522$$
$$(CO_3H') = (OH') = 0{,}071\cdot 2\cdot 0{,}0238 = 0{,}00338$$
$$(CO_3'') = {}^1\!/_2\,(0{,}03522 - 2\cdot 0{,}00338) = 0{,}01423.$$

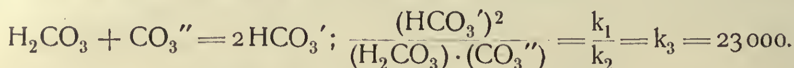
Aus der Dissoziation des Wassers bei 24,2°, nach Kohlrausch und Heydweiller[809]): $1{,}02\cdot 10^{-7}$, berechnet sich die Wasserstoffionenkonzentration

$$H^\cdot = \frac{(1{,}02\cdot 10^{-7})^2}{0{,}00338},$$

also

$$k_2 = 1{,}295\cdot 10^{-11}.$$

Die Konstante der ersten Dissoziation $k_1 = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$ (bei 18⁰) ist also ca. 20000 mal größer als die der zweiten. Durch Kombination der Werte für k_1 und k_2 erhält man die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:



$$H_2CO_3 + CO_3'' = 2\,HCO_3'; \quad \frac{(HCO_3')^2}{(H_2CO_3)\cdot(CO_3'')} = \frac{k_1}{k_2} = k_3 = 23000.$$

McCoy[810]) ermittelte für k_3 bei 25⁰ aus Messungen über das Gleichgewicht zwischen Natriumcarbonat und Bicarbonatlösungen, und aus der direkten Bestimmung des Kohlendioxydpartialdrucks über denselben den in der Größenordnung mit dem obigen übereinstimmenden Wert 5300.

Der Verteilungskoeffizient k_4 (s. S. 163ff.) des Kohlendioxyds zwischen Wasser und der Gasphase erlaubt den Gasdruck in die Rechnungen einzuführen, und es ist dann möglich, mittels der oben berechneten Konstanten den Einfluß des Kohlendioxydpartialdrucks auf die Löslichkeit der Calcium-, Barium-, Magnesiumcarbonate zu berechnen, wenn man deren Löslichkeitsprodukt kennt.

Es ergibt sich weiter aus k_1, k_2 und k_4 die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion $2\,HCO_3' = CO_3'' + H_2O + CO_2$:



$$(HCO_3')^2 = (CO_3'')\cdot(CO_2)\cdot 1000.$$

Aus dieser folgt, daß die Lösung eines Bicarbonats nur in Gegenwart freien Kohlendioxyds beständig ist und beim Absaugen des Kohlendioxyds in Carbonat übergeht. Das CO_3''-Ion wird nun durch das Wasser zum HCO_3'-Ion und OH'-Ion hydrolysiert, so daß beim andauernden Fortschaffen des CO_2 die Carbonate und Bicarbonate am Schluß in Hydroxyde verwandelt werden müssen. Das Nähere über die Gleichgewichtsverhältnisse der Carbonate und Bicarbonate vgl. die Metalle Na, Ca, Ba, Mg[811, 812]).

Eine direkte Folge der geringen Wasserstoffionenkonzentration einer wäßrigen Kohlensäurelösung ist, daß nur das stark elektropositive Magnesium unter Wasserstoffentwicklung in das Carbonat übergeht, während edlere Metalle nicht gelöst werden. Auch Lösungen von Bicarbonaten lösen Mg (Ballo[813])). Ebenso ist der Grad der Umsetzung mit Salzen schwacher Säuren, wie Weinsäure (Goldammer[814])), Salpetrige Säure[815, 816, 817]) und Borsäure durch Kohlendioxyd und Bicarbonate direkt aus den Dissoziationsverhältnissen der einzelnen beteiligten Säuren zu berechnen. Speziell für die Borsäure, deren Dissoziation ca. 200 mal kleiner als die der Kohlensäure ist, wurden von Grünhut[818]) die Verhältnisse geprüft. Über die Beziehungen zwischen Kohlendioxydgehalt und Alkaleszenz des Blutes stellte Hoeber[819]) Versuche an unter Benutzung der Bodländerschen Berechnungen.

Elektrolyse der Carbonate. Coehn und Jahn[820]) und Ehrenfeld[821]) stellten fest, daß Carbonate, welche der Elektrolyse unterworfen waren, an Kathoden, an denen der Wasserstoff unter starker Überspannung entladen wird, z. B. Zink, zu Ameisensäure reduziert werden. An Fe, Pt, Cu, Pb und Ni-Elektroden fand die Reduktion nicht statt. Die Reduktion der Kohlensäure zu Kohle gelingt nicht glatt in wäßriger Lösung der Carbonate, dagegen findet nach Haber und Tołłoczko[822]) diese Reaktion statt, wenn man die erstarrte Schmelze von Bariumchlorid mit 5—20 Proz. Bariumcarbonat bei 550⁰ in einem Nickeltiegel mit einer Platinkathode elektrolysiert. Die anodische Oxydation carbonathaltiger Lösungen führt bei genügend hohem Anodenpotential zur Überkohlensäure, welche jedoch sehr leicht in Sauerstoff und Bicarbonat zerfällt. Die von Constam und Hanssen[823]) aufgefundene Reaktion wurde später von Salzer[824]) näher untersucht, welcher feststellte,

daß sie am günstigsten in neutraler Lösung verläuft, da Hydroxylionen das Anodenpotential herabdrücken. Die Oxydation findet besser in Carbonatlösungen, als in Bicarbonatlösungen statt, da es wahrscheinlich vorwiegend die CO_3''-Ionen sind, die in Percarbonat übergehen.

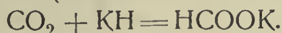
Die *Neutralisationswärme* der Kohlensäure bei der Bildung von einigen neutralen und sauren Salzen wurde von *Berthelot* und in einigen Fällen von *Thomsen* zu 10,1 kg-Cal pro Äquiv. starker Base bestimmt[825]).

Chemische Eigenschaften des Kohlendioxyds. Im Kohlendioxyd sind alle 4 Valenzen des Kohlenstoffs durch Sauerstoff abgesättigt O:C:O, es vermag daher keine eigentlichen Additionsreaktionen einzugehen. Da es unter sehr großer Energieentwicklung aus seinen Elementen entstanden ist, so vermag es die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen bei niederer Temperatur nicht zu unterhalten. Bei höherer Temperatur können sich diese Verhältnisse natürlich verschieben (vgl. S. 191ff.). So kann man bei Temperaturen über 1000° mit Recht von einer Verbrennung der Kohle im Kohlendioxyd sprechen. Kohlendioxyd selbst ist niemals brennbar.

Kohlendioxyd vermag sich mit den Elementen des Wassers zu Kohlensäure zu vereinigen. Aus CO_2 und 2 Molen H_2O könnte eine Orthokohlensäure $C(OH)_4$ (vgl. S. 152) entstehen; diese ist jedoch nicht existenzfähig. Bei der Kohlensäure $CO(OH)_2$ reicht der schwach negativierende Einfluß des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms gerade aus, um sie in geringem Maße existenzfähig zu machen. Dieser Faktor ist aber bei der Orthokohlensäure nicht vorhanden, so daß sie bei ihrer Entstehung unter Wasserverlust in Kohlensäure und Kohlendioxyd zerfällt. Dagegen gelingt es, Derivate der Säure, in denen die Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind, darzustellen $C(OC_2H_5)_4$. Als das Chlorid der Orthokohlensäure ist der Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 aufzufassen.

Kohlendioxyd vereinigt sich mit fast allen Metalloxyden zu Carbonaten. Die Reaktion findet speziell bei den Oxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle unter starker Wärmeentwicklung statt. Hiermit steht es im Zusammenhang, daß die Salze erst bei hohen Temperaturen merklich dissoziieren.

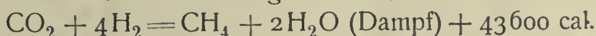
Nach *Moissan*[826]) vereinigt sich Kohlendioxyd mit den Alkalihydriden unter Bildung von Formiaten (siehe Ameisensäure S. 126):



$$CO_2 + KH = HCOOK.$$

Von anderen Reaktionen, bei denen das Kohlendioxyd als solches in das neue Molekül eintritt, ist die von *Kolbe* in der organischen Chemie entdeckte Synthese von Carbonsäuren durch Eintritt von CO_2 in ein Molekül zu nennen (z. B. Salizylsäure aus Phenol + CO_2).

Die Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd wird an anderer Stelle besprochen (S. 177ff.). Die vollständige Reduktion durch Wasserstoff zu Methan gelingt nach der Methode von *Sabatier* und *Senderens*. Die thermochemische Gleichung dieser Reaktion lautet:



$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \text{ (Dampf)} + 43600 \text{ cal.}$$

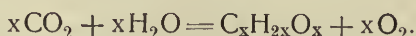
Die Gleichgewichtsbedingung nimmt nach dem *Nernst*schen Wärmetheorem in der vereinfachten Gestalt die Form an:

$$\log \frac{(CO_2)\cdot(H_2)^4}{(CH_4)\cdot(H_2O)^2} = -\frac{9550}{T} + 3{,}5 \log T + 2{,}1.$$

Es geht daraus hervor, daß das Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb ca. 500° zugunsten des Methans liegt, so daß dessen Bildung bei

Gegenwart des fein verteilten Nickels verständlich erscheint. Bei Gelegenheit der Besprechung der thermischen Verhältnisse der Reaktionen der Ameisensäure ist schon erwähnt worden, daß ihre Dissoziation in CO_2 und H_2 fast vollständig ist, so daß nur unter hohem Wasserstoffdruck, wie er bei der elektrochemischen Reduktion an Kathoden mit hoher Überspannung auftritt, die Bildung von Ameisensäure möglich erscheint.

Ein sehr wichtiger Vorgang ist die für das Fortbestehen des Lebens auf der Erde bedeutungsvolle Kohlendioxydreduktion, welche durch die Assimilationstätigkeit in den grünen Pflanzenteilen bewirkt wird. Dieser besteht, wenn man lediglich die Anfangs- und Endprodukte betrachtet, in der Umwandlung von Kohlendioxyd und Wasser in Kohlehydrate und Sauerstoff



$$xCO_2 + xH_2O = C_xH_{2x}O_x + xO_2.$$

Das Gleichgewicht dieses Vorgangs liegt bei gewöhnlicher Temperatur völlig auf der linken Seite der Gleichung. Wenn die Reaktion aber trotzdem von links nach rechts verläuft, so ist dies nur unter Zufuhr von Energie von außen möglich, welche der Erde in der Sonnenstrahlung in reichlichem Maße zur Verfügung steht.

Dieser Vorgang bildet einen Teil des Kreislaufs, den der Kohlenstoff in der Natur durchläuft. Unter sehr großer Aufnahme von Energie findet die Reduktion des Kohlendioxyds zu sauerstoffärmeren Produkten statt, als deren erstes die bei Gegenwart von Wasser entstehende Stärke, ein hochmolekulares Kohlehydrat nachgewiesen ist. Aus diesen Produkten baut sich der Pflanzenkörper auf, der den Tieren zur Nahrung dient. Die Vernutzung der Nahrung zur Aufrechterhaltung der Lebensprozesse der Tiere besteht in einer stufenweisen Aufspaltung und Hydrolyse, und in letzter Linie in einer Oxydation durch den Luftsauerstoff, welcher durch die Atmung unter Vermittlung des roten Blutfarbstoffs in den Organismus eingeführt wird. Die große Reihe von Zwischenstufen, in welche sich nun die in der Pflanze aufgebauten komplizierten organischen Stoffe auf dem Wege zu den Endprodukten: Kohlendioxyd und einfache stickstoffhaltige Stoffe, umwandeln, wird unter steter Abnahme der freien Energie durchlaufen, welche in Lebensvorgänge umgesetzt wird. Wenn auch experimentelle Untersuchungen über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf biologische Probleme nur spärlich vorliegen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß die bei den biologischen chemischen Reaktionen frei werdenden Energiemengen in sehr vorteilhafter Weise isotherm zur Leistung von Arbeit ausgenutzt werden, und daß nur ein Teil davon nach Umwandlung in Wärme zur steten Aufrechterhaltung derjenigen Körpertemperatur verwendet wird, welche für den Verlauf des chemischen Vorgangs die günstigste ist. Aber nicht nur im Tierkörper findet dieser Abbau unter Energieabgabe statt, sondern auch in den Pflanzen geht stets eine langsame Verbrennung der organischen Substanz zu Kohlensäure, welche als Pflanzenatmung bezeichnet wird, vor sich.

In geologischen Zeiträumen hat sich die Pflanzensubstanz unter steter Abnahme der freien Energie in immer kohlenstoffreichere Substanzen umgewandelt (vgl. S. 30, 59), welche heute in den verschiedenen Kohlenlagern ausgebeutet werden. Durch ihre Verbrennung mit dem Sauerstoff der Luft sind sie die wichtigsten Energiequellen. Bei diesem Vorgang, der in unseren Maschinen bei hohen Temperaturen stattfindet, wird die Verbrennungswärme der Kohlen, die bei gewöhnlicher Temperatur nahezu vollständig in

maximale Arbeit überzuführen wäre, nur in sehr unökonomischer Weise ausgenutzt, ganz im Gegensatz zu den biologischen Verbrennungsprozessen, wo dieselbe Reaktion, durch Fermentwirkungen reguliert, langsam und ohne große Verluste durch Wärmeleitung und Strahlung verläuft. Die bei diesen besprochenen Vorgängen entstehende Kohlensäure sammelt sich in der Atmosphäre an und wird unter Mitwirkung der Energie der Sonnenstrahlung wieder in Pflanzensubstanz und Sauerstoff umgewandelt. Hiermit ist der Kreislauf des Kohlenstoffs geschlossen, in dessen Verlauf Energie in verschiedenster Gestalt gewonnen wird, und nur durch den einseitig verlaufenden Energiestrom, der sich von der Sonne auf die Erde ergießt, aufrecht erhalten werden kann.

Die Assimilation der Pflanzen ist derjenige Vorgang, durch welchen die strahlende Energie der Sonne in chemische Energie umgewandelt wird, eine photochemische Reaktion von ganz fundamentaler Bedeutung. Ihr Mechanismus ist noch gänzlich unaufgeklärt, doch sind durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen die physikalischen und chemischen Begleiterscheinungen bekannt. Schon am Ende des 18. Jahrhunderts war von Priestley, Senebier und Ingenhousz richtig erkannt worden, daß belichtete grüne Pflanzen Sauerstoff abscheiden, und daß dieser aus der Kohlensäure der Luft stammt. Auf die Bedeutung dieses Vorgangs für den Energiehaushalt der Natur wurde dann später von J. R. Mayer und unabhängig von ihm von Helmholtz bei der Aufstellung des Prinzips von der Erhaltung der Energie hingewiesen.[827]

Von Draper wurde zuerst der Zusammenhang der Stärke der assimilierenden Wirkung mit der Farbe des auffallenden Lichtes untersucht und ein deutliches Maximum im Gelbgrün aufgefunden. Später wurden von Engelmann[828] die Versuche nach einer sehr empfindlichen Methode wieder aufgenommen, indem er die Sauerstoffabgabe einzelner farbiger Pflanzenzellen mittels einer Bakterienmethode bei Bestrahlung mit spektral zerlegtem Licht unter dem Mikroskop quantitativ bestimmte. Er fand dabei, daß die Assimilationstätigkeit nicht nur auf die grünen Pflanzenzellen beschränkt sei, daß sie ebenso in braunen, blaugrünen und roten Zellen stattfindet, und daß die Verteilung der Stärke der Assimilation über die einzelnen Spektralgebiete parallel mit den optischen Absorptionen verläuft. Diese Verteilung ist z. B. bei den grünen Zellen so, daß ein Maximum im Rot zwischen den Fraunhoferschen Linien B und C, ein Minimum im Grün bei E und ein zweites Maximum im Blau bei F liegt. In dickeren Schichten, wie sie Draper untersuchte, in denen die Lichtabsorption eine vollständige ist, verschiebt sich das Maximum nach den gelbgrünen Strahlen zu. Wirksam sind jedenfalls alle absorbierten Strahlenarten.

Der chemische Vorgang der Reduktion des Kohlendioxyds im Licht findet nur bei Gegenwart von Chlorophyll statt. In den Chlorophyllzellen, welche die grüngefärbte Substanz der Pflanzen darstellen, vollzieht sich die Ablagerung des ersten sichtbaren Produkts der Assimilation, der Stärkekörner. Nach Engelmann hört die assimilatorische Tätigkeit sofort mit der Zerstörung der Chlorophyllsubstanz auf. Sie ist wohl mit Sicherheit an die Gegenwart des unzerstörten Chloroplastenstromas gebunden und innig mit dem Pflanzenleben verknüpft. Jedenfalls konnte mit Chlorophyllextrakten wohl ein Ausbleichen des Farbstoffes unter gleichzeitiger Reduktion des Kohlendioxyds beobachtet werden, niemals jedoch eine dauernde Assimilationstätigkeit im Licht (Friedel[829]), Herzog[830]), Usher und Priestley[412a])). Das Chlorophyll kann in diesem Fall natürlich nicht als ein Katalysator fungieren, da ja das

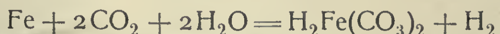
Charakteristische eines solchen die Fähigkeit ist, von selbst in der Richtung der chemischen Kräfte verlaufende Reaktionen zu beschleunigen, während die Kohlensäurereduktion bei gewöhnlicher Temperatur ein gegen die chemischen Kräfte verlaufender Vorgang ist. Es muß also in irgendeiner Weise selbst an der Reaktion beteiligt sein. Baeyer[831]) vermutet, daß der Formaldehyd das erste intermediäre Produkt der Assimilation ist, welches sich dann später zu höheren Kohlehydraten, deren einfachster Vertreter es ist, polymerisiert. Für die Möglichkeit einer Polymerisation zu Stärke wurden in neuerer Zeit von Bokorny[831a]) experimentelle Beweise erbracht. Erlenmeyer[832]) stellte die allerdings experimentell noch nicht genügend gestützte Vermutung auf, daß die ersten Assimilationsprodukte Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd sind. Von Baur[412b]) wurde angenommen, daß sie Oxalsäure sind, aus der dann Ameisensäure und Formaldehyd entstehen kann. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich daher nur auf die Beschreibung des Einflusses der Veränderungen der Menge der Ausgangsprodukte und der Versuchsbedingungen auf das Endprodukt Sauerstoff und Stärke. Sowohl bei steigendem Kohlendioxyddruck nach Johansen[833]), als auch durch Erhöhung der Temperatur nach Frl. Matthaei[834]) und Kanitz[835]) steigt die pro Zeiteinheit assimilierte CO_2-Menge bis zu einem Maximum, welches durch das Absterben der Blätter bedingt ist. Der Temperaturkoeffizient ist zwischen 0 und $10^0 = 2{,}4$, zwischen 10 und $20^0 = 2{,}1$ und zwischen 20 und $30^0 = 1{,}8$. Das absolute Maximum der Assimilation entsprach in diesen Fällen bei 37^0 einer Zersetzung von $1{,}32 \cdot 10^{-7}$ g CO_2 pro cm^2 bestrahlter Blattoberfläche und Sekunde[834]).

Die von der Sonne auf die Erde gestrahlte Energiemenge wird nur zu einem sehr unvollkommenen Teil in den Pflanzen in chemische Energie umgewandelt, wie aus folgender Überschlagsrechnung hervorgeht. Nach obigen günstigsten Ausbeuten werden von 1 cm^2 Blattoberfläche pro Sek. 0,000000087 g Stärke gebildet. Diese Menge entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser 0,00037 cal (1 g Stärke = 4220 cal). Nach Ebert übt nun das Sonnenlicht auf der Erdoberfläche nach Durchgang durch die Atmosphäre einen Effekt von ca. 0,035 cal/Sek. aus. Von dieser Energiemenge wird demnach unter sehr günstigen Umständen nur ca. 1 Proz. in chemische Energie umgewandelt. Die ungeheuren Energiemengen, die in den Steinkohlenlagern der Erde aufgespeichert sind, sind durch Umwandlung des pro Zeiteinheit allerdings geringen kalorischen Effekts der Sonnenstrahlung entstanden, der auf die großen, mit grünen Pflanzen bedeckten Teile der Erdoberfläche über sehr lange Zeiträume wirkte.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Vorgang der Assimilation künstlich nachzuahmen. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, aus Kohlendioxyd und Wasser durch Bestrahlung, auch bei Gegenwart von fluoreszierenden Farbstoffen, welche als Sensibilisatoren dienen sollten, Kohlehydrate herzustellen (Euler[836])). Die Versuche von Loeb[442]), welcher die Energie in Form stiller elektrischer Entladungen in das System einführte, ergaben allerdings eine weitgehende Zersetzung des Kohlendioxyds, erlauben aber wohl kaum einen Schluß auf die durch das Licht bewirkten Vorgänge bei der Assimilation zu ziehen. Bei dem von Baur[412b]) ersonnenen Modell der Kohlensäureassimilation scheint die Reversibilität noch unbewiesen zu sein.

Einfluß des Kohlendioxyds auf das Rosten des Eisens. Bei der Korrosion des Eisens, welches als ein Übergang in den Ionenzustand aufzu-

fassen ist, kann die Gegenwart von CO_2 beschleunigend wirken. Dieser Vorgang spielt speziell in Heizanlagen eine Rolle, wo das Eisen nach der Gleichung



$$Fe + 2CO_2 + 2H_2O = H_2Fe(CO_3)_2 + H_2$$

an den kalten Stellen in ein Bicarbonat übergeführt wird, das bei Luftzutritt in der Hitze in Eisenoxyd und Kohlensäure zerfällt (Moody[837]), Whitney[838]), Just[839])).

Komplexbildung. Die von Barillé[840]) beschriebenen komplexen Verbindungen von Metallen, welche Bicarbonate zu bilden vermögen, also speziell der



$$(M_2HPO_4)_2 \cdot 2CO_2 \cdot 2(MHCO_3) \text{ und } (M_2HPO_4)_2 \cdot 2CO_2,$$

die in Lösungen von Alkali- und Erdalkali-Anhydrophosphaten durch Behandlung mit CO_2 unter hohem Druck entstehen sollen, sind jedenfalls nichts anderes als bewegliche Gleichgewichte von Phosphat, Carbonat und deren Komponenten, in denen CO_2 teilweise die schwache Phosphorsäure verdrängt. Zu ihrer Charakterisierung als chemischer Individuen fehlt jeder Anhalt.

Physiologische Eigenschaften. Da Kohlendioxyd die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, gilt dasselbe auch für die Atmung. Das Gas ist aber nicht giftig, vielmehr enthalten die Lungen stets eine gewisse Menge CO_2, das ein Endprodukt des Stoffwechsels ist. In größeren Mengen eingeatmet, treten jedoch nicht nur Erstickungserscheinungen infolge Sauerstoffmangels ein, sondern es findet ein direkter Einfluß auf die roten Blutkörperchen statt, welche für Kohlendioxyd und die Anionen der Kohlensäure durchlässig sind. Dadurch findet ein Aufschwellen der Blutkörperchen statt (Hamburger[841])). Außerdem wird durch ein Anwachsen des Partialdrucks des Kohlendioxyds die Koagulationsgeschwindigkeit des Blutes nach Wright[842]) erhöht. Ein Gegenmittel gegen Erstickungserscheinungen durch Kohlendioxyd soll Inhalieren von zerstäubtem 95 proz. Alkohol sein. Als eine andere beschleunigende Wirkung des Kohlendioxyds auf biologische Prozesse ist die Unterstützung der Wirkung der Diastase bei der Verzuckerung der Stärke (Mohr[843])) und die Beeinflussung der Parthenogenese zu betrachten, deren Ursachen noch nicht aufgeklärt sind[844, 845]).

Analyse des Kohlendioxyds. Die Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen und der Kohlensäure in Carbonaten ist eine so häufig vorkommende analytische Operation, daß viel verschiedene Methoden erdacht worden sind, die zur bequemen Analyse dienen, doch können sie hier nicht einzeln aufgezählt werden (vgl. die Lehrbücher der analytischen Chemie). Nur die Grundlagen seien hier zusammengestellt.

Der qualitative Nachweis von Kohlendioxyd in Gasgemischen geschieht durch Absorption in Baryt oder Kalkwasser, wobei sich ein weißer unlöslicher Niederschlag der betr. Carbonate bildet. Es ist wichtig, daß die Hydrate im Überschuß vorhanden sind, da bei größeren CO_2-Mengen die Niederschläge sich wieder unter Bildung von Bicarbonaten lösen. In Gemischen mit nicht alkalilöslichen Gasen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff kann CO_2 durch die Volumverminderung beim Schütteln mit starkem Alkali erkannt werden. Carbonate entwickeln beim Übergießen mit Säuren Kohlendioxyd, welches auf die beschriebene Weise oder durch feuchtes Lackmuspapier, das sich weinrot färbt, erkannt werden kann. In letzterem Falle darf die zersetzende Säure keine sauren Dämpfe entwickeln.

Die quantitative Bestimmung kann auf vier verschiedene Weisen geschehen: 1. gewichtsanalytisch, 2. gasanalytisch, 3. titrimetrisch und 4. elektrometrisch.

1. Bestimmung des Gewichtsverlustes. Aus dem Gewichtsverlust ist die CO_2-Menge zu bestimmen beim Glühen von Carbonaten, welche ihre Gesamtkohlensäure verlieren, eventuell unter Zusatz feuerbeständiger Substanzen wie Borax. Hierzu gehören die Carbonate von Zn, Cd, Pb, Cu, Mg. Die Bicarbonate der Alkalien gehen beim Erhitzen unter Verlust eines Teiles ihrer Kohlensäure in Carbonate über. Im letzteren Fall und bei der Untersuchung kristallwasserhaltiger Salze muß das beim Erhitzen gleichfalls entweichende Wasser in geeigneter Weise durch Chlorcalciumrohre absorbiert werden. Eine andere Methode beruht auf der Austreibung des Kohlendioxyds aus Carbonaten durch Zersetzung mit Säuren. Die Ausführungsweise ist im Prinzip so, daß in einem mit angeschliffenem Chlorcalciumrohr versehenen kleinen Glasapparat das Carbonat und die Säure zunächst unvermischt gewogen werden; nach dem Vermengen und der völligen Lösung des Carbonats in der Säure wird für kurze Zeit trockene Luft durch den Apparat gesaugt und nach dem Wiederwägen der Gewichtsverlust als CO_2 in Rechnung gesetzt.

Bestimmung der Gewichtszunahme. Diese Methode beruht auf der Gewichtszunahme einer starken Alkalilösung beim Durchleiten von kohlendioxydhaltigen Gasen. Die Lauge ist gewöhnlich in einem leichten, aus mehreren Gefäßen zusammengesetzten Glasapparat, dem Kaliapparat, enthalten, der die völlige Absorption des Kohlendioxyds und die Zurückhaltung des vom Gasstrom mitgerissenen Wassers gewährleistet. Diese Methode ist besonders zur Kohlenstoffbestimmung bei der organischen Elementaranalyse sehr brauchbar. Bei dieser wird der Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz, z. B. durch Kupferoxyd, zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. Nachdem das letztere in einem gewogenen Chlorcalciumrohr zurückgehalten ist, wird die erstere in einem Kaliapparat absorbiert. Überhaupt geht die Analyse vieler kohlenstoffhaltiger Substanzen und des Kohlenstoffs selbst in vielen Fällen über das Kohlendioxyd vor sich.

Fällungsanalysen. Die Lösung der Kohlensäure oder der Carbonate wird durch eine Lösung von Chlorbarium, welche mit Ammoniak versetzt ist, unter Luftabschluß gefällt und das kohlensaure Barium filtriert, gewaschen und gewogen.

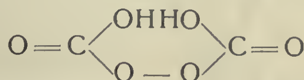
2. Gasanalytische Methoden. Diese beruhen alle auf der Bestimmung der Volumenabnahme eines Gasgemisches bei Gegenwart von starken Alkalilösungen oder von festem Alkali. In letzterem Fall kann man auch das Kohlendioxyd bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen bestimmen. Die speziellen Ausführungen sind den einzelnen Zwecken angepaßt.

3. Titrimetrische Bestimmung. Diese beruht auf den Methoden der Alkalimetrie. Man absorbiert die Kohlensäure in titriertem Barytwasser und titriert mit Säure unter Anwendung von Phenolphtalein oder Methylorange zurück. Lackmus ist nicht zu verwenden, weil dieses bei Gegenwart von CO_2 keinen scharfen Farbenumschlag gibt. Man kann Carbonate neben Alkalien titrieren, indem man zunächst in heißer Lösung den Gesamttiter für Hydroxyl und Carbonationen bestimmt und dann bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Methylorange als Indikator das Alkali allein titriert. Dieser Farbstoff ist eine Säure von mittlerer Stärke.

4. Die elektrometrische Bestimmung des Kohlendioxyds nach Bodländer[846]) beruht auf der Messung der Wasserstoffionenkonzentration, welche

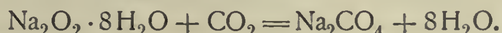
in einer Lösung sich einstellt, die mit dem kohlendioxydhaltigen Gasgemenge im Gleichgewicht ist.

Überkohlensäuren. Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Kaliumcarbonat entsteht das schwerlösliche Kaliumpercarbonat $K_2C_2O_6$, welches als das Kaliumsalz einer Überkohlensäure aufzufassen ist, deren Anion C_2O_6'' in der Lösung vorhanden ist. Über die Darstellung und die Bedingungen der Ausbeute wurde S. 170f. das Nötige gesagt[823 824]. Die freie Säure, welcher man nach Bach[847] die Konstitution



zuerteilen könnte, ist sehr leicht zersetzlich. Sie zerfällt leicht in Wasserstoffsuperoxyd und Kohlendioxyd. In Äther ist die Überkohlensäure leicht löslich, wie aus einem Versuch von Bach hervorgeht, der die durch Phosphorsäure freigemachte Überkohlensäure in Äther aufnahm und aus der abgetrennten ätherischen Schicht mit Kaliumhydroxyd das Percarbonat wieder darstellen konnte. Wenn man die Lösung des Kaliumpercarbonats auf 45° erwärmt, so entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Sauerstoff (v. Hansen[848]). Die Analyse der Überkohlensäure geschieht durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat.

Die Salze einer anderen Überkohlensäure erhält man nach Tanatar[849]), wenn man Alkalicarbonate mit wäßriger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die Lösungen enthalten wahrscheinlich das Anion CO_4'' und unterscheiden sich von den vorher erwähnten Percarbonaten dadurch, daß sie beim Erwärmen auf 100° Sauerstoff und Wasser, aber kein Kohlendioxyd abgeben. Die Alkalisalze können verschiedene Mengen Kristallwasser und Kristallwasserstoffsuperoxyd enthalten. Sie sind in wäßriger Lösung unvollständig hydrolysiert[850]). Eine sehr glatte Bildungsweise des Natriumsalzes dieser Überkohlensäure gibt Bauer[851]) an, der dasselbe beim direkten Zusammenmischen von festem Kohlendioxyd mit Natriumsuperoxydhydrat in quantitativer Ausbeute erhält:



$$Na_2O_2 \cdot 8\,H_2O + CO_2 = Na_2CO_4 + 8\,H_2O.$$

Eine Konstitutionsformel für das Anion CO_4'' ist vorläufig noch nicht aufzustellen.

Beziehungen des Kohlenstoffs und der verschiedenen Oxydationsstufen zueinander. Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd und Kohlensäure und die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd gehören zu den wichtigsten technisch verwertbaren Prozessen. Sie verlaufen mit Abnahme der freien Energie, und hierin ist der Grund für die weite Anwendbarkeit zu suchen, welche diese Vorgänge bei der Lockerung fester chemischer Verbindungen, speziell bei der Reduktion von Metalloxyden, spielen. Die Reduktionsenergie der Kohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Sie wurde frühzeitig empirisch in ökonomischer und richtiger Weise ausgenutzt. Die wissenschaftliche Behandlung der Frage von der physikalisch-chemischen Seite wurde erst in neuester Zeit in Angriff genommen, und hat schon in vielen Fällen teils die Erklärung für eine Reihe von Erscheinungen gegeben, die der Technik empirisch bekannt waren, teils die Wege zu neuen Verwendungsarten gewiesen. Ihre spezielleren Beschreibungen werden an den entsprechenden Stellen des Handbuches angeführt werden, auf die jetzt nur verwiesen werden möge. Hier sollen dagegen einige reine Kohlen-

stoffreaktionen im Zusammenhang besprochen werden, welche die Grundlage einer Reihe von technischen Prozessen sind:

1. das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$;

2. das Gleichgewicht zwischen festem Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $2CO \rightleftarrows C + CO_2$;

3. die Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure: $C + O_2 = CO_2$;

4. die Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd: $2C + O_2 = 2CO$.

Als wichtige technische Reaktion ist alsdann

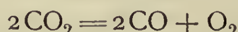
5. das Wassergasgleichgewicht zu besprechen: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ und die Bedingungen der technischen Wassergasbildung beim Leiten von Wasserdampf über glühende Kohlen:

6. $C + H_2O = CO + H_2$,

7. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$.

Zum Schluß sollen dann noch die Versuche besprochen werden, die auf die Konstruktion eines Brennstoffelements hinzielen, in welchem die große Energieänderung der Kohlenstoffverbrennung direkt elektromotorisch wirksam gemacht werden soll.

1. Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd



$$2CO_2 = 2CO + O_2$$

ist entweder von links nach rechts als ein Zerfall des Kohlendioxyds oder von rechts nach links als eine Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, als Kohlenoxydverbrennung, zu betrachten. Während bei der ersten Betrachtungsweise speziell das Dissoziationsgleichgewicht und seine Verschiebung durch Druck und Temperatur interessiert, ist im zweiten Fall die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird und der dabei zu erzielende Gewinn an Energie von Wichtigkeit.

Die ersten Berechnungen über die Dissoziation der Kohlensäure wurden im Jahre 1888 von Le Chatelier[852]) angestellt. Sie beruhten auf einigen Versuchen von Ste. Claire-Deville[853]), welcher den Zerfall des Kohlendioxyds mittels des kaltwarmen Rohres qualitativ nachwies und nach einer anderen Methode quantitativ bestimmte. Das Kohlendioxyd wurde in schnellem Strome durch ein mit Porzellanscherben ausgefülltes Rohr geleitet, das in einem Ofen auf eine Temperatur erhitzt wurde, die man mit dem Auge auf ca. 1300° schätzte. Die durch das Porzellanrohr hindurchgegangene Gasmenge wurde über Kalilauge aufgefangen und der nicht absorbierte Rest auf Kohlenoxyd und Sauerstoff untersucht. Es ergab sich eine Dissoziation von ca. 0,2 Proz. Diese Zahl ist auf jeden Fall zu niedrig, denn erstens ist es möglich, daß bei der Devilleschen Versuchsanordnung die Abkühlung des dissoziierten Gases nicht schnell genug vor sich ging, so daß teilweise eine Wiedervereinigung stattfand, zweitens ist die Temperatur des inneren, durch die schnell zuströmende Kohlensäure gekühlten Rohres jedenfalls tiefer als die von außen geschätzte von 1300°. Die beiden Fehler würden in demselben Sinne wirken und bedingen, daß die gefundene Zahl eine untere Grenze für die Dissoziation darstellt.

Ein anderer Versuch, der speziell Le Chatelier als Grundlage für seine Berechnung diente, wurde von Deville in der Weise ausgeführt, daß er die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte in einer Kohlenoxydknallgasflamme untersuchte. Er stellte zu diesem Zweck eine stehende Kohlenoxyd-

knallgasexplosion her, indem er ein Gemisch von 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volumen Sauerstoff in sehr schnellem Strom aus einem Brenner austreten ließ und entzündete. Die Flamme hatte eine Höhe von ca. 7 cm. Durch ein Silberrohr, das in der Wand ein Loch hatte, wurde Wasser und das Verbrennungsgasgemisch gleichzeitig eingesaugt und das Gas analysiert. Es stellte sich heraus, daß an der heißesten Stelle der Flamme ein Gasgemenge vorhanden war, das einer Dissoziation der Kohlensäure zu 40 Proz. entsprach. Le Chatelier nahm hierfür eine Temperatur von 3000° an. Dieser Wert für das Gleichgewicht ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Die Devilleschen Zahlen wurden, ebenso wie ihre Verwertung durch Le Chatelier, von Haber[854]) einer eingehenden Kritik unterworfen. Die Berechnung von Le Chatelier, welche die Beziehungen der Kohlensäuredissoziation zu Druck und Temperatur festlegte, blieb fast ausschließlich die Grundlage für alle diese Reaktion berücksichtigenden Prozesse. Wie jedoch Trevor und Kortright[855]) zuerst feststellten, wurde von Le Chatelier dadurch ein Fehler in die Auswertung seiner thermodynamischen Ableitungen hineingebracht, daß er bei der Berechnung der Differenz der spezifischen Wärmen für Kohlenoxyd und Kohlensäure nur je ein Molekül in Rechnung zog, während zwei in die Reaktionsgleichung eingehen. Es ist möglich, aus der Formel

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{1}{2 \cdot 2,3} \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{T^2} \, dT$$

die Dissoziation der Kohlensäure zu berechnen, wenn man in dem entwickelten Integral für K_1 die der Temperatur $T_1 = 3273^0$ und dem Dissoziationsgrad 0,4 entsprechende Gleichgewichtskonstante $1,142 \cdot 10^{-5}$ einsetzt, und für die Dissoziationswärme Q die Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Diese ist unter Benutzung der älteren Le Chatelierschen Zahlen für die Veränderung der spezifischen Wärmen der entstehenden und verschwindenden Gase mit der Temperatur $Q_T = 133963 + 7,3934\,T - 0,011077\,T^2$ für die Dissoziation von 2 Molen Kohlendioxyd. Der Dissoziationsgrad der Kohlensäure in Prozenten wurde so von Trevor und Kortright für verschiedene Drucke und Temperaturen berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es zeigt sich, daß für alle Drucke die Dissoziation bei einer Temperatur von 3555° ein Maximum erreicht, welches andeutet, daß bei dieser Temperatur die Dissoziationswärme, welche mit steigender Temperatur immer kleiner wird, durch Null geht und ihr Vorzeichen wechselt. Ob diese Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte bei sehr hohen Temperaturen eine reale Bedeutung hat, ist bei der Unsicherheit des weit extrapolierten Wertes zweifelhaft, prinzipiell steht einer solchen jedoch nach Le Chatelier, der das Maximum nach seinen Zahlen allerdings in der Gegend von 5000° berechnet, nichts im Wege, da schon andere solche Dissoziationsmaxima beobachtet wurden.

t	0,001	0,01	0,1	1	10	100 Atm.	Qt
1000° C	0,11	0,05	0,024	0,011	0,005	0,0024	—62662 cal
1500	9,5	4,6	2,2	1,0	0,5	0,2	—56125 „
2000	57,7	34,7	18,3	9,0	4,3	2,0	—46767 „
2500	87,0	69,6	46,0	25,7	13,0	6,3	—34640 „
3000	93,9	83,4	62,7	[40,0]	21,6	10,8	—19742 „
3500	95,4	87,0	69,7	46,1	25,7	13,0	0 „
4000	95,1	86,4	66,6	45,0	24,9	12,6	+18343 „

Es erscheint auffallend, daß die Tabelle, welche als einzige experimentelle Grundlage den unsicheren Wert der Dissoziation der CO_2 bei 3000° hat, bei tieferen Temperaturen in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Erfahrung steht. Nach den Devilleschen Messungen im kaltwarmen Rohr ist die Dissoziation bei 1300° 0,2 Proz., während sich aus der Formel 0,24 Proz. berechnet. Bei 2000° wurde von Mallard und Le Chatelier[856]) aus Explosionsversuchen am Kohlenoxydknallgas auf einen Zerfall von weniger als 5 Proz. bei 6 Atmosphären geschlossen, während die Berechnung 5,00 ergibt. Die von Le Chatelier berechneten Werte der Tabelle sind durchgehends etwas höher als die hier wiedergegebenen korrigierten.

Außer den von Deville benutzten Methoden zur Bestimmung der Dissoziation ist die Ermittelung der Dichte der CO_2 bei höherer Temperatur hierzu geeignet. Nach diesem Verfahren arbeiteten V. Meyer und Langer[857]) in Platingefäßen bei 1690°, Böttcher[858]) in Porzellanbirnen bei 1400° und fanden, daß die Dissoziation bei diesen Temperaturen jedenfalls sehr gering ist. Haber wies nach, daß unter diesen Bedingungen die erwarteten Abweichungen der Dichte unterhalb der Fehlergrenze der Bestimmung lagen. Nernst[859]) führte diese Messungen in Iridiumgefäßen bei 2000° in Gegenwart von Luft aus, welche die Dissoziation der Kohlensäure zurückdrängte, und fand auch bei dieser Temperatur das normale Molekulargewicht. In neuester Zeit wurde von Jacquerod und Perrot[860]) das Gewicht eines Liters Kohlendioxyd bei 1067° zu 0,39966 g bestimmt. Danach ist die CO_2 zu weniger als 0,02 Proz. dissoziiert. Nach einer originellen Methode fand Loewenstein[861]) in dem Victor Meyer-Nernstschen Dampfdichtebestimmungsapparat einen exakten Zahlenwert für die Dissoziation bei 1550°: Aluminium reduziert die Kohlensäure nach folgender Gleichung:



$$2\,Al + 3\,CO_2 = Al_2O_3 + 3\,CO;$$

die Reaktion geschieht also ohne Änderung des Volumens. Es wurde deshalb in eine kleine Platinbirne, welche mit reiner CO_2 gefüllt war, ein zur völligen Reduktion ungenügendes Stück Aluminium hineinfallen gelassen. Falls die Kohlensäure vorher dissoziiert war, mußte die Dissoziation nachher durch das überschüssige Kohlenoxyd zurückgedrängt werden, d. h. das Volumen mußte abnehmen. Es wurde so bei 1550° eine Dissoziation von 0,4 Proz. berechnet.

Da die Dichtebestimmungen keine sicheren Zahlenwerte liefern konnten, wurde die Bestimmung der Dissoziation der Kohlensäure in neuester Zeit von Nernst und v. Wartenberg[862]) nach einer Durchströmungsmethode wieder in Angriff genommen, wie sie mit ungenügenden Meßmethoden schon von Deville verwendet wurde. Vor allen Dingen wurde auf eine genaue Temperaturbestimmung und definierte Verhältnisse in dem Durchströmungsgefäß, als welches ein pipettenartiges Porzellangefäß in Anwendung kam, Rücksicht genommen. Beim Durchströmen der Kohlensäure durch das heiße Reaktionsgefäß, das in einem elektrischen Widerstandsofen geheizt wurde, dissoziierte das Gas und wurde beim Austritt aus der engen Austrittskapillare so schnell abgekühlt, daß die Wiedervereinigung eine minimale war. Je länger das Gas in dem heißen Gefäß verblieb, um so mehr näherte sich die Reaktion dem Gleichgewicht, das von beiden Seiten erreicht wurde. Es wurde entweder reine Kohlensäure verwendet oder ein Gas, das vor Eintritt in das Reaktionsgefäß durch Funkenentladungen teilweise in Kohlenoxyd und

Sauerstoff gespalten war. Bei 1205° ergab sich so ein Dissoziationsgrad x von 0,029 Proz. Die Beziehung der Gleichgewichtskonstante zu der Temperatur T und dem Druck P für die Kohlensäuredissoziation $2CO_2 = 2CO + O_2$ wurde nun auf Grund der Gleichungen[863])

$$K = \frac{P}{RT} \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$$

und

$$Q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

berechnet. Es wurde für die Verbrennungswärme unter konstantem Druck der Wert 68000 cal benutzt. Wenn man für die mittleren Molekularwärmen bei konstantem Volumen nach Holborn und Austin[730])

für CO_2: $5{,}106 + 0{,}00334\ T - 7{,}35 \cdot 10^{-7}\ T^2$,
für CO und O_2: $4{,}68 + 0{,}000268\ T$

setzt, so ergibt sich für die Wärmetönung die Reaktion, auf konstantes Volumen bezogen: $Q = 135400 + 3{,}83\ T - 0{,}00588\ T^2 + 1{,}47 \cdot 10^{-6}\ T^3$. Durch Integration der obigen Differentialgleichung zwischen einer Temperatur T_0 und einer anderen Temperatur T erhält man nach einigen Umformungen:

$$\log K = \log K_0 - 29600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 1{,}93 \log \frac{T}{T_0} - 0{,}001286\ (T - T_0) + 1{,}61 \cdot 10^{-7}\ (T^2 - T_0^2).$$

Für sehr kleine x_0 und eine Atmosphäre ist dann

$$K_0 = \frac{1}{2RT_0}\left(\frac{x_0}{100}\right)^3.$$

Wenn man nun für $T_0 = 1000°$ den durch Probieren als gut brauchbar ermittelten Zahlenwert $x_0 = 1{,}58 \cdot 10^{-5}$ Proz. einsetzt, so ergibt sich für die Beziehung zwischen Temperatur T und dem Dissoziationsgrad x die Gleichung:

$$\log \frac{2x^3}{\left(2 + \frac{x}{100}\right)\left(1 - \frac{x}{100}\right)^2} = 15{,}48 - \frac{29600}{T} + 2{,}93 \log \frac{T}{1000} - 0{,}001286\ (T - 1000) + 1{,}61 \cdot 10^{-7}\ (T^2 - 1000^2).$$

Eine Übersicht über die nach dieser Formel ermittelten Zahlenwerte für den Dissoziationsgrad x gibt folgende Tabelle:

t	T	x Proz.	t	T	x Proz.
727° C	1000°	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	1527	1800°	0,507
827	1100	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	1627	1900	0,978
927	1200	$8{,}94 \cdot 10^{-4}$	1727	2000	1,77
1027	1300	$3{,}89 \cdot 10^{-3}$	1827	2100	3,03
1127	1400	$1{,}38 \cdot 10^{-2}$	1927	2200	4,88
1227	1500	$4{,}06 \cdot 10^{-2}$	2027	2300	7,55
1327	1600	0,104	2127	2400	11,3
1427	1700	0,242	2227	2500	15,8

Bei 17° oder 290° abs. ist $x = 8{,}2 \cdot 10^{-30}$ Proz.

Eine Übersicht über die Dissoziation in Prozenten bei verschiedenen Drucken gibt die folgende Tabelle:

T	P = 10 Atm.	P = 1 Atm.	P = 0,1 Atm.	P = 0,01 Atm.
1000	$7{,}31 \cdot 10^{-6}$	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}31 \cdot 10^{-5}$
1500	$1{,}88 \cdot 10^{-2}$	$4{,}06 \cdot 10^{-2}$	$8{,}72 \cdot 10^{-2}$	0,188
2000	0,818	1,77	3,73	7,88
2500	7,08	15,8	30,7	53

Diese auf guten experimentellen Daten basierende Tabelle weicht besonders bei den tiefen Temperaturen recht beträchtlich von der früher gegebenen nach Le Chatelier berechneten ab. Es fragt sich nun, wie sie mit neueren experimentell gefundenen Dissoziationen übereinstimmt. Nernst und v. Wartenberg bestimmten diese bei 1120^0 C zu 0,01—0,02 Proz. Aus den von Hahn[864]) ermittelten Werten für das Wassergasgleichgewicht, dessen Gleichgewichtskonstante $K_1 = \frac{(CO)\,(H_2O)}{(H_2)\,(CO_2)}$ ist, läßt sich bei Kenntnis der Konstante für die Dissoziation des Wasserdampfes, $K_2 = \frac{(H_2)^2 (O_2)}{(H_2O)^2}$, welche gleichfalls von Nernst und v. Wartenberg[862]) bestimmt wurde, die Konstante für die Kohlensäuredissoziation $K_3 = \frac{(CO)^2\,(O_2)}{(CO_2)^2}$ berechnen. Wenn y die Dissoziation des Wasserdampfes bezeichnet, dann ist die Dissoziation der Kohlensäure

$$x = y \cdot K_1^{2/3}.$$

Für $T = 1300^0$ ist $K_1 = 1{,}70$, $y = 0{,}00291$ Proz. und daher $x = 0{,}00414$ Proz.

Eine weitere Reihe von Bestimmungen der Kohlensäuredissoziation wurde im Nernstschen Laboratorium von Langmuir[865]) nach einer eleganten und einfachen Modifikation der Durchströmungsmethode ausgeführt. Das Gas strömte an einem in einer langen Röhre ausgespannten glühenden Platindraht vorbei. Das der Temperatur des Drahtes entsprechende Gleichgewicht stellte sich an seiner Oberfläche durch die starke katalytische Wirkung des Platins mit außerordentlicher Geschwindigkeit ein. Die fortdiffundierende Gasmischung kühlt sich schnell ab und behält ihre Zusammensetzung. Auf diese Weise hat von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit an, welche im Falle der Kohlensäuredissoziation ziemlich groß ist, das austretende Gas die Zusammensetzung des der Temperatur des glühenden Drahtes entsprechenden Gleichgewichts. Wie durch Versuche festgestellt wurde, ist die zu erreichende Genauigkeit nur eine Frage der Temperaturbestimmung, welche durch Widerstandsbestimmung des glühenden Drahtes ausgeführt wurde. (Andererseits bietet die einfache Anordnung bei Kenntnis der Abhängigkeit der Dissoziation von der Temperatur ein bequemes Mittel zur Temperaturbestimmung eines glühenden Drahtes.)

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die neueren experimentellen Bestimmungen der CO_2-Dissoziation mit den nach der obigen Formel berechneten Werten zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Beobachter angegeben: N. W.: Nernst und v. Wartenberg, La.: Langmuir, Loe.: Loewenstein.

t° (Cels.)	T° (abs.)	x Proz. beob.	x Proz. ber.	Beobachter
1027	1300	0,00414	0,00389	N. W. nach Hahn
1122	1395	0,0142	0,0138	La.
1127	1400	0,01—0,02	0,0138	N. W.
1170	1443	0,025	0,022	La.
1205	1478	0,029—0,035	0,0324	N. W.
1225	1498	0,0471	0,041	La.
1277	1500	0,04	0,064	Loe.
1292	1565	0,064	0,064	La.

Die älteren Bestimmungen sind in dieser Tabelle nicht mit aufgenommen, da sie zu unsicher sind. Außer der erwähnten thermodynamischen Beziehung für die CO_2-Dissoziation wurden noch andere Formeln, allerdings teilweise auf Grund der älteren experimentellen Daten, aufgestellt (vgl. Haber[854, 906]).

Haber[271a]) ermittelte die Dissoziation des Kohlendioxyds nach einer der zweiten Methode von Ste. Claire-Deville (S. 178) ähnlichen Anordnung, indem er mittels einer wassergekühlten Silberkapillare die Gase aus einer Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flamme absaugte. Über die Verwertung der Resultate vgl. S. 110.

Unabhängig von Dissoziationsversuchen wurde von Nernst mit Hilfe seines neuen Wärmetheorems aus rein thermischen Daten, der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei gewöhnlicher Temperatur und aus der Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer mit der Temperatur, eine Formel aufgestellt, welche mit der Erfahrung in sehr befriedigender Übereinstimmung steht:

$$3 \log x = -\frac{29600}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00066\, T + 3{,}9.$$

Die Zersetzung des Kohlendioxyds durch lokale hohe Erhitzung, welche von Langmuir zu einer quantitativen Bestimmung verwertet wurde, ist schon seit langer Zeit bekannt. Der Zerfall des Kohlendioxyds durch den elektrischen Funken beruht auf dieser Erscheinung. Zuerst beobachtete Henry[866]), daß Kohlensäure beim Durchschlagen von Funken ihr Volumen vergrößerte, dann teilten Buff und Hofmann[867]) mit, daß diese Zersetzung bei Verwendung von Stahlelektroden schneller vor sich ging. Dixon und Lowe[868]) untersuchten die Erscheinung quantitativ und fanden, daß die Dissoziation nicht vollständig war. Sie erreichte bei 100 mm Druck beim Durchschlagen von kurzen Induktionsfunken 43 Proz. und wurde geringer bei längeren Funken, Einschalten einer Leidener Flasche und bei höherem Druck. Nach einer der obigen Formeln läßt sich die Temperatur jener Funken berechnen, wenn man die Dissoziation ausschließlich ihrer thermischen Wirkung zuschreibt. Von neueren Beobachtungen über diese Zersetzung sind die von Collie[869]) zu nennen, welcher fand, daß das Gleichgewicht schon nach 10 Minuten in einer CO_2-Atmosphäre von geringem Druck erreicht wurde, und zwar war die Dissoziation bei

1	3	5	10 mm Druck
65	63	55	32 Proz.

Wurden die Platinelektroden auf Rotglut erhitzt, so trat Wiedervereinigung ein. Es ist dies ein gutes Beispiel für die Konkurrenz von Reaktionsgeschwindigkeiten im heterogenen System. Sowohl in dem sehr heißen Funken, als auch an der weniger heißen glühenden Platinoberfläche herrscht das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht. Da aber die Reaktionsgeschwindig-

keit proportional der Oberfläche der katalysierenden Oberfläche ist, so nimmt allmählich die ganze Gasmasse die Zusammensetzung der Temperatur der größeren glühenden Elektrodenoberflächen an. Das geschieht aber erst beim Erglühen, d. h. wenn ihre Temperatur so hoch geworden ist, daß sich das Gleichgewicht an ihnen sehr schnell einstellt.

Durch stille elektrische Entladung, ultraviolettes Licht und Radiumstrahlung findet eine Zersetzung des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff statt (Chapman, Chadwick, Ramsbottom[869a]), Cameron, Ramsay[879b]), Holt und Hopkinson[869c]), Holt[860d])). In diesen Fällen führt die Zersetzung nicht zu thermodynamischen Gleichgewichten, sondern zu stationären Zuständen, die nur durch Energiezufuhr aufrecht erhalten werden können, und nach den Gesetzen für umkehrbare photochemische Reaktionen zu behandeln sind.

Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, die Verbrennung, kann entweder eine langsame oder eine explosionsartige sein. Dem Studium der langsamen Vereinigung sind eine Anzahl von Untersuchungen gewidmet, die zunächst besprochen werden sollen. Trotzdem die freie Energie der Reaktion eine sehr bedeutende ist, verbinden sich CO und O_2 bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst schwierig und nur in geringem Maße. Z. B. ist nach den Angaben von Jones[870]) und Waters[871]) CO nicht zu CO_2 zu oxydieren, wenn es an einer platinierten Anode in angesäuertem Wasser vorbeigeleitet wird. Sie fanden auch, daß die Angaben von Leeds[872]) und Baumann[873]), nach denen CO bei Gegenwart von feuchtem Phosphor durch den Luftsauerstoff, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, oxydiert wird, derartig modifiziert werden müssen, daß die Reaktion nur an teilweise oxydiertem Phosphor stattfindet, während bei Gegenwart von reinem Phosphor und Wasserstoffsuperoxyd keine CO_2 gebildet wird. Reines Wasserstoffsuperoxyd und Ozon reagieren mit Kohlenoxyd nicht oder nur äußerst langsam, dagegen sehr deutlich bei Gegenwart von Palladium (M. Traube[874]), Richardt[875])). Unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung findet allmähliche Vereinigung zu CO_2 statt (Mixter[876]), de Hemptinne[877])). Die Reaktion findet in diesem Falle an den als Reaktionskerne wirkenden Gasionen statt. Durch Sonnenlicht wird die Verbindung nach Berthelot[878]) nicht befördert.

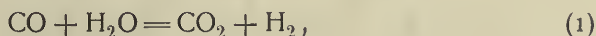
Bei höherer Temperatur nimmt die Vereinigungsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd und Sauerstoff schnell zu. Hélier[879]) bestimmte den Prozentgehalt, bis zu welchem sich die Gase bei verschiedenen Temperaturen vereinigen. Es liegen hier natürlich keine wahren Gleichgewichte vor, da diese, wie aus dem Vorhergesagten hervorgeht, ganz auf der Kohlensäureseite liegen, sondern sogenannte „falsche Gleichgewichte", welche einen durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bedingten Grenzwert darstellen. Es vereinigen sich 2 Vol. CO mit 1 Vol. O_2

bei	195	302	408	500	566	600	689	855°
zu	0,13	0,44	3,03	6,2	14,43	21,14	46,38	65,0 Proz.

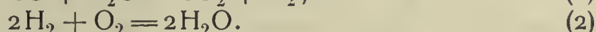
Diese Zahlen haben natürlich nur einen relativen Wert und geben höchstens ein Bild von der Vergrößerung der Vereinigungsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur ab. Von Kühl[880]) wurden Messungen über den Verlauf der Reaktion $2CO + O_2 = 2CO_2$ angestellt und gezeigt, daß in einzelnen Fällen die Reaktion den aus der Reaktionsgleichung abzuleitenden trimolekularen Verlauf nimmt. Es treten jedoch auch häufig Abweichungen

davon auf, die in dem starken katalytischen Einfluß der Gefäßmaterialien ihren Grund haben, wie auch von Bodenstein und Ohlmer[881]) nachgewiesen wurde, welche die Reaktion in Quarzgefäßen untersuchten. Adsorptions- und Diffusionserscheinungen komplizieren die Geschwindigkeitsmessungen bei katalytisch beeinflußten Gasreaktionen ganz außerordentlich.

Vom Interesse ist die Rolle des Wassers bei der Vereinigung von CO und O_2. Wie viele andere chemische Gasreaktionen, findet auch die Vereinigung von Kohlenoxydknallgas in völlig trockenem Zustand nicht oder mit geringerer Geschwindigkeit statt, als wenn den Gasen geringe Spuren Feuchtigkeit beigemengt sind. So fand Dixon[882]), der sich besonders der Aufklärung dieser Erscheinungen widmete, daß eine Flamme von trockenem Kohlenoxyd, welche in feuchter Luft brannte, erlosch, als trockene Luft hinzu geleitet wurde. Durch einen elektrischen Funken ließ sich ein trockenes Gemenge nur äußerst schwer zur Explosion bringen, und falls dies erreicht war, zeigte sich die Explosionsgeschwindigkeit in hohem Maße abhängig von dem Wasserdampfdruck. Sie betrug bei 35°: 129, 155, 200, 225 m/sec, wenn die Gase durch Wasser von 8, 10, 12, 25° gestrichen waren und sich mit Wasserdampf von dem entsprechenden Druck gesättigt hatten[883]). Über die Rolle des Wassers bei den Verbrennungsprozessen sprechen L. Meyer[884]) und Dixon sich in dem Sinne aus, daß zunächst Kohlenoxyd mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff reagieren, letzterer wird durch den Sauerstoff zu Wasser oxydiert.



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2\,, \qquad (1)$$

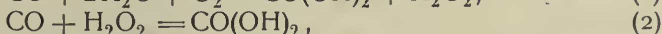


$$2H_2 + O_2 = 2H_2O. \qquad (2)$$

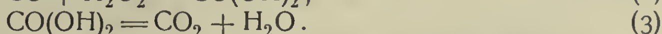
Im Gegensatz hierzu nahm M. Traube[885]) an, daß sich intermediär Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches er in den Verbrennungsprodukten von feuchtem Kohlenoxydknallgas nachweisen konnte. Die CO-Verbrennung setzt sich nach ihm aus folgenden 3 Reaktionen zusammen:



$$CO + 2H_2O + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2\,, \qquad (1)$$



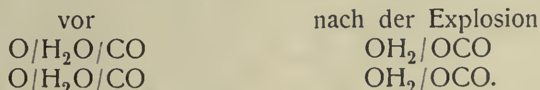
$$CO + H_2O_2 = CO(OH)_2\,, \qquad (2)$$



$$CO(OH)_2 = CO_2 + H_2O. \qquad (3)$$

Dixon[886]) wies nach, daß trockenes Kohlenoxydknallgas, welches nicht explosiv war, diese Eigenschaft wiedergewann, wenn dem Gase wasserstoffhaltige Gase: H_2O, H_2S, NH_3, C_2H_4, HCOOH, C_5H_{12} beigemengt wurden. Bei Gegenwart von SO_2, CS_2, CO_2, N_2O geschah dies nicht.

Im Gegensatz zu Dixon stellt sich Armstrong[887]) auf den Standpunkt, daß Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser gleichzeitig reagieren, und gibt zur Erklärung des Vorgangs folgende Formelbilder:



vor	nach der Explosion
$O/H_2O/CO$	OH_2/OCO
$O/H_2O/CO$	OH_2/OCO.

Wenn solche Formelbilder vielleicht in einem speziellen Fall die Wirksamkeit des Wassers als Katalysator einigermaßen veranschaulichen, so ist dies jedoch nicht zu verallgemeinern, wie aus Versuchen von Baker[888]) hervorgeht. Die besondere Stellung des Wasserdampfs als Katalysator erinnert an die hohe dissoziierende Kraft des flüssigen Wassers (Nernst[889])).

Die explosive Vereinigung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff ist von verschiedenen Seiten untersucht worden. Wie schon erwähnt, hat das Wasser

einen sehr großen Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kohlenoxydknallgas-Explosionen. Dixon[890]), der sich in fast dreißigjährigen mühevollen Experimenten mit der Aufklärung der Theorie der Explosionserscheinungen beschäftigte, stellte weiter fest, daß der Explosionsdruck in einem abgeschlossenen CO-O_2-Gemisch schnell bis zu einem Grenzwert mit dem Partialdruck des beigemengten Wasserdampfes wächst. Die Versuchstemperatur war 33°. Der Anfangsdruck des Knallgases 200 mm. Wenn die Tensionen des Wasserdampfes Spuren, 8,7, 9,4, 25, 38, 40 mm waren, so war der Anfangsdruck nach der Explosion 562, 620, 622, 621, 638, 638 mm.

Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des explosiven Gasgemisches und seiner Entzündungstemperatur wurden besonders von Le Chatelier mit Mallard[891]) und später gemeinsam mit Boudouard[892]) untersucht.

Zusammensetzung des Gasgemisches				Entzündungstemperatur
CO	O_2	Luft	CO_2	
0,15	0,85	—	—	630—650°
0,3	0,7	—	—	645—650°
0,7	0,3	—	—	650—680°
0,3	—	0,7	—	650—657°
0,35	0,15	—	0,5	695—715°
0,15	—	0,35	0,5	715—725°

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Entzündungstemperatur bei Gegenwart inerter Gase, zu denen natürlich auch die Verbrennungsprodukte zu rechnen sind, erhöht wird. Von Emich[893]) wurde die relative Entzündungstemperatur bei verschiedenen Gemischen von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Messung der minimalen Funkenstrecke bestimmt, welche genügt, das Gemisch zur Explosion zu bringen. Es ergab sich dabei, daß das vollständig verbrennende Gemisch die niedrigste Entzündungstemperatur hat. Zu demselben Resultat kam Falk[893a]), der nach einem Vorschlag von Nernst Entzündungstemperaturen von Gasgemischen durch adiabatische Kompression bestimmte. Für verschiedene Gemische von CO und O_2 erhielt er folgende Temperaturen:

Gemisch	$6CO + O_2$	$4CO + O_2$	$2CO + O_2$	$CO + 2O_2$
t	721	634	601 (Minimum)	637° C.

Die Entzündungstemperatur selbst ist natürlich nur von sekundärer Bedeutung und hat nur unter gleichbleibenden äußeren Umständen, welche die Wärmeleitfähigkeit und die Strahlung beeinflussen, einen relativen Wert. So muß sie z. B. in enger Beziehung zu der Form der Explosionsgefäße stehen. Le Chatelier und Boudouard untersuchten den Einfluß des Durchmessers der Explosionsröhren und fanden, daß in einem Rohr von 400 mm Durchmesser in einem Kohlenoxyd-Luftgemisch die untere Entflammbarkeitsgrenze bei einem Gehalt von 15,9, die obere bei 74,5 Proz. CO lag. Bei engeren Röhren rücken diese Grenzen enger aneinander, und in Röhren von 2,3 mm Durchmesser ist das Gemisch überhaupt nicht mehr explosiv. Eine Verminderung des Druckes erschwert, eine Erhöhung erleichtert die Entflammbarkeit.

Messungen über die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion eines Kohlenoxydknallgasgemenges fortpflanzt, wurden von verschiedenen Seiten angestellt (Bunsen, Berthelot, Mallard und Le Chatelier). Man

kann diese aus Druckmessungen und aus dem Studium der stehenden Explosionen in Flammen strömender explosiver Gasgemische (vgl. S. 106) ableiten. Außerdem kann man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in engen Röhren messen. Die richtigsten Werte gibt die zweite Methode, da dieselbe von allen katalytischen oder abkühlenden Einflüssen der Gefäßwandungen frei ist*). Diese Fehlerquelle ist besonders bei engen Röhren sehr störend. Sie verlangsamt sehr stark den Explosionsvorgang.

Michelson[S95]) untersuchte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemenges nach der Flammenmethode und fand bei einem Kohlenoxydgehalt von n Proz. verschiedene Geschwindigkeiten v, welche bei einem Gehalt von 70—75 Proz. CO, also etwas mehr als dem theoretischen Kohlenoxydknallgas, ein Maximum zeigten.

n Proz.	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
v cm/sec	30	40	49	58	66	73	80	84	88	91	91	85	70	45	20
										Max.					

Über die Erscheinungen einer Explosion in irgend einem explosiven Gasgemisch ist durch die Arbeiten von Mallard und Le Chatelier[S56]) und Dixon[S82]) völlige Klarheit vorhanden. Die alten Versuche Bunsens, welcher kleine Explosionsgeschwindigkeiten von ca. 40 cm/sec gemessen hat, zeigen, daß er sich nur mit dem Anfangsstadium der Erscheinung befaßt hat. Diese verläuft so, daß die anfangs langsame Fortpflanzungsgeschwindigkeit sich immer mehr vergrößert, bis sie plötzlich ganz außerordentlich große Werte annimmt. In diesem Augenblick beginnt die eigentliche Explosionswelle, die Verbrennung ist eine vollständige und die Fortpflanzung geschieht nach rein hydrodynamischen Gesetzen, wie von Nernst[S96]) ausgeführt wurde. Nach der Zündung der Gasmenge an einem Punkt werden durch die Explosion die zunächst liegenden Schichten komprimiert. Nach den Prinzipien der Thermodynamik wird die Explosionstemperatur eines unter Volumverminderung reagierenden Gasgemisches durch Kompression erniedrigt. Gleichzeitig tritt eine Erwärmung durch adiabatische Kompression ein. Diese die Fortpflanzung der Explosion begünstigenden Einflüsse machen sich in immer stärkerem Maße geltend. Während dieses ersten Stadiums der langsamen Verbrennung geschieht die Ausbreitung der Explosion durch Zündung noch nicht verbrannter Schichten der Gasmischung durch direkte Wärmeleitung. Wenn jedoch der Druck genügend angewachsen und die Entzündungstemperatur genügend erniedrigt ist, so daß die Explosion lediglich durch adiabatische Kompression verursacht werden kann, entsteht die Explosionswelle, die sich durch die ganze Gasmasse mit außerordentlicher Geschwindigkeit verbreitet. Während bei der langsamen Verbrennung Glasröhren leicht dem Druck der Explosion widerstehen, ist nach der Ausbildung der Explosionswelle die Brisanz eine bedeutend größere. Dieser Umstand ist bei der Konstruktion von Wärmekraftmaschinen von großer Bedeutung. Die Anordnung der Zündung und die Dimensionen der Explosionszylinder müssen so bemessen sein, daß das Gasgemenge schon vollständig verbrannt ist, bevor die Möglichkeit zur Ausbildung der Explosionswelle gegeben ist; denn die Dichtungen und die beweglichen Teile der Maschine würden ihren starken Stößen nicht lange widerstehen.

---

*) Nach ihr haben Mallard und Le Chatelier[S94]) die Explosionsgeschwindigkeit des normalen Kohlenoxydknallgases zu 2,2 m/sec bestimmt.

Der Druck, bei dem die Kompressionswelle entsteht, ist ungefähr zehnmal größer, als der Anfangsdruck. Die Temperatur wird hierbei enorm erhöht, sie kann bis zu Werten von 5000—6000° steigen. Die Geschwindigkeiten sind größer als die der Schallgeschwindigkeit bei dieser Temperatur.

Die Beobachtung und Messung dieser Erscheinungen wurde von Dixon in Anschluß an ältere Versuche von Mallard und Le Chatelier auf photo-



Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.

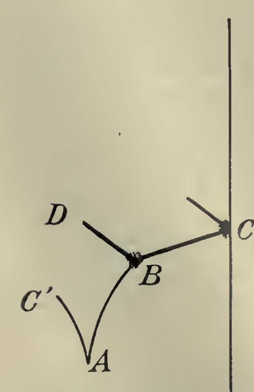


Fig. 13.

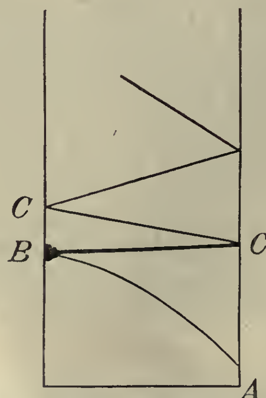


Fig. 14.

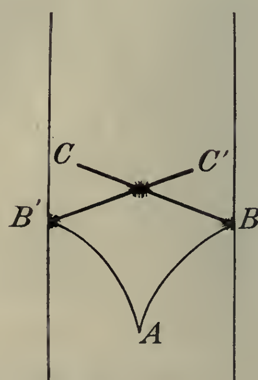


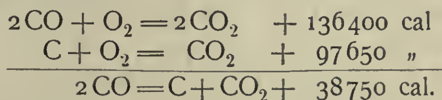
Fig. 15.

graphischem Wege ausgeführt. Der Fortgang der Verbrennungserscheinungen und der Explosionswelle, in welcher die Strahlung genügend hoch zur Abbildung war, wurden durch eine Linse auf einen photographischen Film projiziert, welcher sich senkrecht zur Achse des Rohres, in dem die Explosion stattfand, auf einem Zylinder mit bekannter Geschwindigkeit fortbewegte. Aus der Neigung der abgebildeten Linie gegen die Richtung der Fortbewegung ist die Geschwindigkeit der Explosion zu ermitteln. Die Figuren 10—12 sind Originalaufnahmen Dixons.

Einige typische Erscheinungen sind in den schematischen Figuren 13—15 wiedergegeben. In Punkt A (Fig. 13) wurde das Gasgemenge durch einen Funken gezündet, die langsame Verbrennung breitet sich nach der offnen Seite des Rohres C′ mit geringerer Geschwindigkeit aus, als nach der geschlossenen C, weil im letzteren Fall der Druck schneller wächst. Bei B entsteht die heiße äußerst hell leuchtende Explosionswelle, welche sich nach C mit großer Geschwindigkeit fortpflanzt, wo sie als eine Schallwelle in das verbrannte Gas reflektiert wird. Die Geschwindigkeit der letzteren ist eine kleinere, als die der Explosionswelle BC. Sie ist die gleiche wie die einer im Punkt B im Augenblick der Entstehung der Explosionswelle sich ausbildenden Kompressionswelle BD, welche sich in dem verbrannten Gas nach der offnen Seite des Rohres hin fortpflanzt. Die Erscheinungen können durch das Auftreten mehrerer sich beeinflussender Wellen kompliziert werden, wie aus den beiden anderen schematischen Figuren 14 und 15 und aus einigen der Dixonschen Photographien hervorgeht. So z. B. bildet sich eine Explosionswelle aus, wenn die langsame Verbrennung bis zur Wand fortschreitet, oder wenn die von 2 Zündungsstellen ausgehenden Verbrennungserscheinungen sich treffen. In verdünnten explosiven Gasgemengen ist vorwiegend nur die langsame Verbrennung zu beobachten.

Zersetzung des Kohlenoxyds in Kohle und Kohlensäure. Die Zersetzung des Kohlenoxyds in der Hitze wurde von Ste. Claire-Deville[897]) im kaltwarmen Rohr 1864 entdeckt, und die Gleichung, nach welcher der Zerfall eintritt, 1869 von Lowthian Bell[898]) aufgestellt. 2 Moleküle Kohlenoxyd zerfallen in Kohlenstoff und Kohlendioxyd $2CO = C + CO_2$.

Die Wärmetönung dieser Reaktion läßt sich aus den Bildungswärmen der Einzelreaktionen berechnen.



$$\begin{array}{rl} 2CO + O_2 = 2CO_2 & + 136400 \text{ cal} \\ C + O_2 = CO_2 & + 97650 \text{ „} \\ \hline 2CO = C + CO_2 + & 38750 \text{ cal.} \end{array}$$

Die Reaktion ist reversibel, d. h. beim Überleiten von 1 Mol CO_2 über glühende Kohlen entstehen unter Absorption von 38750 cal 2 Mol Kohlenoxyd. Das Gleichgewicht, welches die Reaktion begrenzt, und welches in Hinblick auf die technisch wichtige Generatorgaserzeugung von Interesse ist, wurde speziell von Boudouard[899]) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine sehr geringe, wird aber durch Katalysatoren, als welche sich besonders die Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts geeignet erwiesen haben, beschleunigt, so daß es gelang, bei einigen Temperaturen das Gleichgewicht zu bestimmen. Seine Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich zwischen 450 und 1050° durch die Formel darstellen:

$$\ln \frac{c}{c_1^2} = \frac{21000}{T} - 21{,}9;$$

c bedeutet die Konzentration der Kohlensäure, c_1 die des Kohlenoxyds, und T die absolute Temperatur. Für die Reaktionswärme wurde von Boudouard der Wert 42000 cal für Diamant eingeführt. Die Gleichgewichtskonzentrationen beim Zersetzen von reinem Kohlenoxyd und diejenigen, die sich beim Überleiten von Luft über glühende Kohlen einstellen (Generatorgas), sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

t	$2CO \rightleftarrows C + CO_2$		Generatorgas	
	Proz. CO_2	Proz. CO	Proz. CO_2	Proz. CO
450°	98	2	< 19,4	< 1,4
500°	95	5	18,6	2,4
550°	**89,3**	**10,7**	16,9	5,2
600°	77	23	14	9,9
650°	**61**	**39**	10,2	16,3
700°	42	58	6,5	22,8
750°	25	76	3,3	27,9
800°	**7**	**93**	**1,3**	**31,1**
850°	6	94	0,74	32,1
900°	3,5	96,5	0,32	32,8
950°	1,5	98,5	0,2	33
1000°	0,7	99,3	0,09	33,18
1050°	0,34	99,6	0,04	33,26

Die fetten Zahlen entsprechen direkt beobachteten Werten.

Ob die Zahlen dieser Tabelle besonders bei tiefen Temperaturen vollkommen einwandfrei sind, erscheint nicht sicher. So haben z. B. Smits und Wolff[900]) nachgewiesen, daß die Spaltung des Kohlenoxyds bei 445° noch deutlich reversibel ist. In jedem Fall erscheinen Neubestimmungen wünschenswert.

Über die Geschwindigkeit, mit der die Spaltung des Kohlenoxyds erfolgt, das bei tiefen Temperaturen praktisch vollständig in Kohlensäure und Kohle zerfällt, machten Smits und Wolff Angaben, welche im allgemeinen zeigten, daß die Reaktion bei 256, 310, 340 und 445° nach der ersten Ordnung verläuft. Die Versuche wurden bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel angestellt, und zwar wurde eine Veränderung der Aktivität des Katalysators bis zu einem konstanten Wert beobachtet. Die dann vergleichbaren Resultate ergaben für die Temperaturen von 256, 310, 340° eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 0,000279, 0,00186, 0,00527. Der Temperaturkoeffizient berechnet sich daraus für eine Temperaturerhöhung von 10° zu 1,4. Es wird aus dem monomolekularen Reaktionsverlauf der nach den stöchiometrischen Beziehungen bimolekularen Reaktion $2CO = C + CO_2$ geschlossen, daß die Reaktion in zwei Phasen stattfindet, von denen die eine sehr schnell verläuft.

I $CO = C + O$ (mit meßbarer Geschwindigkeit)

II $CO + O = CO_2$ (unendlich schnell).

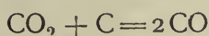
Nur der monomolekulare Verlauf der ersten Reaktion bestimmt die Ordnung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit. Von Jungius[901]) wurde an dem Beispiel des Kohlenoxydzerfalls theoretisch nachgewiesen, daß die Annahme solcher Folgereaktionen für unvollständig verlaufende Prozesse sehr wohl zulässig ist, und daß der mathematische Ausdruck für die chemische Gleichgewichtskonstante hierdurch in keiner Weise beeinflußt wird.

Ähnliche Versuche wie Smits und Wolff stellten Schenck und Zimmermann[902]) an. Sie fanden jedoch im Gegensatz zu ersteren, daß die Reaktions-

ordnung bei höheren Temperaturen bimolekular ist. Als Katalysatoren verwendeten sie die reduzierten Metalle Fe, Ni, Co, konnten aber keine konstante Aktivität derselben erreichen, so daß ihre Resultate nicht direkt vergleichbar sind. Abweichend von den Ergebnissen der Untersuchungen von Boudouard fanden sie, daß die Oxyde der genannten Metalle nicht katalytisch wirken. Besonders beim Eisen zeigten sich Abweichungen von dem normalen Verlauf, da in diesem Fall das Hochofengleichgewicht die Konzentrationen der Gase mitbestimmt.

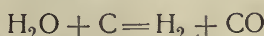
Die vorstehenden Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen in heterogenem System, da sich bei der Reaktion feste Kohle bildet. Diese scheidet sich auf dem stets notwendigen Katalysator ab und beeinflußt das Nachdiffundieren des unverbrauchten CO nach der katalysierenden Oberfläche in schlecht reproduzierbarer Weise. Es scheint, daß die Betrachtungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen, welche die Diffusionserscheinungen berücksichtigen, auch auf die Geschwindigkeit des Kohlenoxydzerfalls in weiterem Maße anzuwenden sind, als es die verschiedenen Beobachter taten, besonders, da der relativ kleine Temperaturkoeffizient der Reaktion auf derartige anomale Einflüsse hinzudeuten scheint.

Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Kohlendioxyds durch glühende Kohle wurden von Farup[903]) Versuche angestellt. Er fand bei Bogenlichtkohlen, daß unter gleichen Verhältnissen, gleichen Versuchsgefäßen und gleicher Kohlenoberfläche die Oxydation der Kohle durch Kohlensäure



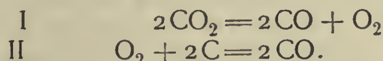
$$CO_2 + C = 2CO$$

und durch Wasser



$$H_2O + C = H_2 + CO$$

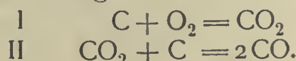
bei 850° C mit ungefähr derselben Geschwindigkeit stattfand. Farup nimmt an, daß bei diesen beiden Reaktionen primär eine Verbrennung der Kohle durch den Sauerstoff stattfindet, der im Dissoziationsgleichgewicht mit Kohlendioxyd und Wasser steht. Die Dissoziation ist für beide Gase bei 850° ungefähr die gleiche, und zwar ca. $1{,}4 \cdot 10^{-6}$. Für die Oxydation der Kohle durch reinen Sauerstoff wurde aus Versuchen bei tieferer Temperatur eine $3 \cdot 10^6$ mal größere Geschwindigkeit extrapoliert, während sich aus den Sauerstoffkonzentrationen ein $0{,}7 \cdot 10^6$ fach größerer Wert berechnete. Darauf gründet sich nun die Annahme, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



$$\text{I} \qquad 2CO_2 = 2CO + O_2$$
$$\text{II} \qquad O_2 + 2C = 2CO.$$

Die Reaktion ist eine heterogene, und zwar findet der Vorgang wahrscheinlich in der äußeren Kohleschicht statt.

Wenn Sauerstoff langsam über weißglühende Kohlen geleitet wird, entsteht über 800° die dieser Temperatur und dem Gleichgewicht: $CO_2 + C = 2CO$ entsprechende CO-Konzentration und sehr wenig CO_2. Wenn der O_2 dagegen schnell über die Kohle geleitet wird, entsteht hauptsächlich CO_2. Der Reaktionsverlauf ist nach Haber[854]) in diesem Falle gemäß den bekannten Eigenschaften des Sauerstoffs, stets zunächst als ganzes O_2-Molekül in Reaktion zu treten, sehr wahrscheinlich so, daß sich zunächst CO_2 bildet, welche alsdann mit der Kohle unter Bildung von CO zerfällt.

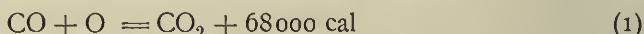
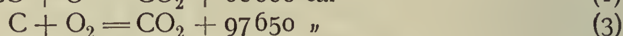
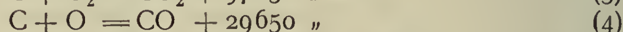


$$\text{I} \qquad C + O_2 = CO_2$$
$$\text{II} \qquad CO_2 + C = 2CO.$$

Es liegt ein Widerspruch in dieser Formulierung des Generatorprozesses mit derjenigen von Farup, welcher bei der Kohlenoxydbildung in seiner zweiten Phase der Reaktion eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls annimmt, der durch weitere Studien aufzuklären sein wird. Qualitativ wurde die Zersetzung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur durch Radium-Emanation von Ramsay und Cameron[903a]) beobachtet, wobei sich gleichzeitig Sauerstoff bildete.

Die Reduktionsenergie des Kohlenstoffs. Die Kenntnis der Reduktionsenergie des Kohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen ist für die Art der Verwendung dieses technisch wichtigsten Reduktionsmittels von großer Bedeutung. Es ist möglich, sie auf Grund der quantitativen Bestimmungen, die in den vorangegangenen Abschnitten besprochen wurden, zu berechnen. Diese Berechnungen wurden von Bodländer[904]) in einer zusammenfassenden Besprechung ausgeführt, an die sich die folgenden Ausführungen im wesentlichen anschließen sollen, wenn auch die Zahlen nach neuerem experimentellen Material einige Änderungen erfahren mußten.

Die zu betrachtenden Reaktionen, auf gleiche Mengen C bezogen, verlaufen mit folgenden Wärmetönungen (Zählung nach S. 178):


$$CO + O = CO_2 + 68000 \text{ cal} \qquad (1)$$

$$C + O_2 = CO_2 + 97650 \text{ „} \qquad (3)$$

$$C + O = CO + 29650 \text{ „} \qquad (4)$$

Die Wärmetönungen sind nun bekanntlich kein Maß für die Abnahme der freien Energie, so daß die Reduktionsenergie der drei Reaktionen nicht in der entsprechenden Reihenfolge zu liegen braucht. Bei tiefen Temperaturen ist dies allerdings theoretisch angenähert der Fall, weil in jenem Gebiet das Berthelotsche Prinzip im wesentlichen zutrifft. Den Eintritt der Reaktion verzögert dann die geringe Geschwindigkeit, so daß an eine technische Verwertung der Kohlenstoffoxydation bei tiefen Temperaturen nicht gedacht werden kann. Möglich wäre sie nur in einer galvanischen Kombination (vergl. „Brennstoffelemente", S. 200). Bei höheren Temperaturen ändert sich aber der Betrag der bei den einzelnen Reaktionen zu gewinnenden maximalen Arbeit, die z. B. bei der Reaktion (1) und (3) mit der Temperatur abnimmt, bei (4) dagegen wächst.

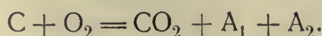
Die Messung der freien Energie der ersten Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, welche auf eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante herauskommt, ist wegen der geringen Dissoziation des Kohlendioxyds in Sauerstoff und Kohlenstoff nicht direkt möglich. Man kann ihre Größe jedoch nach einem Vorschlag von Nernst[905]) auf einem Umwege aus experimentellen Bestimmungen berechnen. Wir kennen das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff und somit auch die Affinität der Reaktion


$$2CO + O_2 = 2CO_2 + A_1$$

aus den Versuchen von Nernst und v. Wartenberg[862]) (S. 180), und diejenige für die Reaktion


$$C + CO_2 = 2CO + A_2$$

aus den Messungen von Boudouard[899]) (S. 190). Durch Addition der beiden Energiegleichungen erhält man die gesuchte für die Kohlenstoffverbrennung


$$C + O_2 = CO_2 + A_1 + A_2.$$

Die Zahlenwerte ergeben sich aus den Tabellen auf S. 180 und S. 190; danach ist bei 1000^0 ein Gemenge von 99,3 Proz. CO und 0,7 Proz. CO_2 mit festem Kohlenstoff im Gleichgewicht. Bei dieser Temperatur ist die Kohlensäure zu ca. 0,003 Proz. in CO und O_2 dissoziiert*). Die Menge x des Sauerstoffs, der neben CO von 0,993 und CO_2 von 0,007 Atm. zugegen ist, ergibt sich aus der Konstante des Massenwirkungsgesetzes:

$$K = \frac{(0{,}993)^2 \cdot x}{(0{,}007)^2} = \frac{(0{,}00003)^2 \cdot (0{,}000015)}{(1)^2}; \quad x = 6{,}71 \cdot 10^{-19} \text{ Atmosphären.}$$

Um feste Kohle nun reversibel mit Sauerstoff zu vereinigen, können wir uns einen Kreisprozeß denken, in dem wir Sauerstoff durch einen halbdurchlässigen Kolben in einen Raum hineinpressen, wo das Boudouardsche Gleichgewicht herrscht, und Kohlendioxyd herausdrücken. Es ergibt sich so

$$A_3 = A_1 + A_2 = RT \ln \frac{1}{x} - RT \ln \frac{1}{0{,}007}$$

$$A_3 = 4{,}571 \cdot 1273 \cdot \log_{10} \frac{0{,}007}{x} = 93207 \text{ cal.}$$

Aus der Wärmetönung der Reaktion bei Zimmertemperatur, welche gleich derjenigen beim absoluten Nullpunkt gesetzt werden kann, da die Wärmekapazitäten von $C + O_2$ und CO_2 annähernd gleich sind, und aus der Gültigkeit des Berthelotschen Prinzips bei $T = 0^0$ ergibt sich A_3 bei dieser Temperatur zu 97650 cal. Die Triebkraft der Reaktion nimmt also mit steigender Temperatur nur in sehr geringem Maße ab, und wenn man linear für Zimmertemperatur interpoliert, so erhält man

$$A_3 = 97650 \frac{(97650 - 93207) \cdot 291}{1273} = 96635 \text{ cal.}$$

Die Verbrennungswärme der Kohle ist also bei Zimmertemperatur nahezu quantitativ (bis auf 1 Proz.) in äußere Arbeit überzuführen.

Die Abhängigkeit dieses Wertes von der Temperatur ist dann in ihrer einfachsten Gestalt

$$A_3 = 97650 - 3{,}49\,T.$$

Wenn die beiden Gase, Sauerstoff und Kohlendioxyd einen von einer Atmosphäre abweichenden Partialdruck haben, so verändert sich die zu gewinnende Arbeit um die bei ihrer Ausdehnung oder Kompression zu gewinnende oder zu leistende Arbeit.

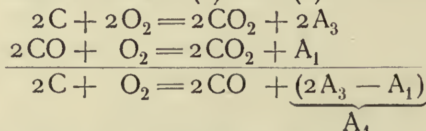
$$A_3 = 97650 - 3{,}49\,T + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}. \qquad (3)$$

Die maximale Arbeit A_1, welche bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd geleistet werden kann, ist auf Grund der Dissoziationsgleichung der Kohlensäure für alle Temperaturen zu berechnen. Es soll eine Formel zugrunde gelegt werden, die von Haber und Moser[906]) nach den Messungen von Nernst und v. Wartenberg[862]) berechnet wurde, und zwar sollen stets die bei dem Verbrauch von 1 Mol O_2 geleisteten Arbeitsbeträge angeführt werden:

$$A_1 = 134880 - 11{,}14\,T \log T + 0{,}0034\,T^2 - 11{,}9\,T + RT \ln \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO}}. \qquad (1)$$

*) In der 5. Auflage des Nernstschen Lehrbuchs (S. 697) wurde durch ein Versehen die Dissoziation der CO_2 bei $1000^0 = 0{,}03$ Proz. gesetzt. Es ergeben sich dadurch bei der Berechnung etwas andere Zahlenwerte.

Die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd zu gewinnende maximale Arbeit A_4 erhält man aus (1) und (2)



$$\begin{aligned} 2C + 2O_2 &= 2CO_2 + 2A_3 \\ 2CO + O_2 &= 2CO_2 + A_1 \\ \hline 2C + O_2 &= 2CO + \underbrace{(2A_3 - A_1)}_{A_4} \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich aus der Formel:

$$A_4 = 60420 + 11{,}14\,T \log T - 0{,}0034\,T^2 + 4{,}9\,T + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{CO}^2}. \qquad (3)$$

Im Vergleich sind die nach den verschiedenen Reduktionsmethoden zu gewinnenden Arbeitsbeträge beim Verbrauch von 1 Mol Sauerstoff zusammengestellt, wobei alle reagierenden Gase unter Atmosphärendruck angenommen sind.

t	A_3 (C → CO_2)	A_1 (CO → CO_2)	A_4 (C → CO)
17° C	96635	123760	69514
500° „	94940	102810	87080
1000° „	93190	81130	105260
1250° „	92320	70640	113990
1500° „	91450	60230	122660

Aus der graphischen Darstellung auf S. 196 ist deutlich ersichtlich, daß A_3 stets zwischen A_1 und A_4 verläuft. Bei keiner Temperatur ist also durch die Verbrennung der festen Kohle mit einer bestimmten Menge Sauerstoff zu Kohlendioxyd (3) die größte Energiemenge zu gewinnen. Bei tiefen Temperaturen ist die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd (1) und bei höheren Temperaturen die Verbrennung der festen Kohle zu Kohlenoxyd (4) der wertvollste Vorgang. Die letztere Reaktion (4), deren freie Bildungsenergie mit der Temperatur sehr stark anwächst (trotzdem sie unter Wärmeentwicklung verläuft), ist diejenige, welche technisch von größtem Wert ist. Dieses Anwachsen gibt die Erklärung, warum die Kohle bei sehr hohen Temperaturen auch die unedlen Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd, zu reduzieren vermag. Während die Reduktionsenergie wächst, nimmt die Beständigkeit der Metalloxyde ab, so daß beide Veränderungen günstig auf die Isolierung der Metalle wirken, welche sich in einigen Fällen mit der Kohle zu Carbiden vereinigen.

Aus der graphischen Darstellung geht weiter hervor, daß die drei Kurven sich bei 690° schneiden, daß bei dieser Temperatur also die beim Verbrauch von 1 Mol Sauerstoff zu gewinnende maximale Arbeit bei den drei Reaktionen die gleiche ist. Es ist nun stets gleichgültig, ob wir z. B. 2 Mole Kohlenoxyd nach der Gleichung $2CO + O_2 = 2CO_2 + A_1$ in Kohlensäure verwandeln, oder ob wir zunächst Kohlenoxyd nach $2CO = C + CO_2 + A_2$ zerfallen lassen und dann den Kohlenstoff nach $C + O_2 = CO_2 + A_3$ verbrennen, d. h. es ist $A_1 = A_2 + A_3$. Da bei 690° Cels. $A_1 = A_3$ ist, muß bei den hier betrachteten Gasdrucken die freie Energie des Kohlenoxydzerfalls Null sein.

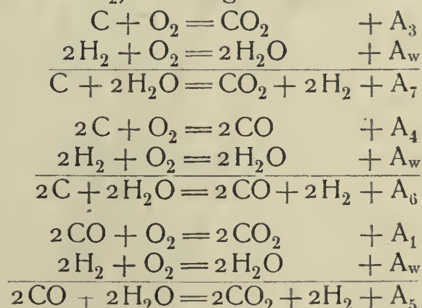
Es ist dies die schon besprochene technisch wichtige Generatorgasreaktion (Kurve II auf S. 196), welche in der Reduktion der Kohlensäure durch Kohle besteht. Die hierbei in Betracht kommenden Energiebeträge sind nach dem von Boudouard[899]) aufgestellten Ausdruck (S. 189) zu berechnen:

$$C + CO_2 = 2CO + A_2$$

$$A_2 = 41500 + 43{,}3\,T + RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2}. \qquad (2)$$

Danach findet eine erhebliche Reduktion der Kohlensäure durch Kohle erst bei höherer Temperatur statt. Die Versuche, welche diese Verhältnisse bestätigen, wurden von Boudouard und von Naumann und seinen Schülern angestellt. So fand Lang[907]), daß bei einstündiger Einwirkung von Kohlensäure auf Kohlenoxyd bei ca. 1000° ein Gemisch von 93,4 Proz. CO und 3 Proz. CO_2 erhalten wurde.

Im Anschluß an diese Reaktion, den Generatorgasprozeß, welcher die Darstellung eines brennbaren Gases aus fester Kohle bezweckt, sollen die freien Reduktionsenergien der Kohle und des Kohlenoxyds in einem Spezialfall, beim Sauerstoffpartialdruck der Dissoziation des Wassers besprochen werden, welche die Grundlage des technischen Wassergasprozesses sind. Man erhält die Ausdrücke hierfür durch Kombination der Gleichungen für die Kohlenoxydgleichgewichte mit der für die Dissoziation des Wassers. Für letztere führen wir einen Zahlenausdruck ein, der auf Grund der Versuche von Nernst und v. Wartenberg von Haber und Moser[906]) berechnet wurde (bezogen auf 1 Mol O_2). Es ergibt sich so:



$$C + O_2 = CO_2 \qquad + A_3$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + A_w$$
$$\overline{C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + A_7}$$

$$2C + O_2 = 2CO \qquad + A_4$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + A_w$$
$$\overline{2C + 2H_2O = 2CO + 2H_2 + A_6}$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad + A_1$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + A_w$$
$$\overline{2CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2 + A_5}$$

$$A_w = 114400 - 7{,}6\,T \log T + 0{,}0025\,T^2 - 4{,}68\,T + RT\ln \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} \qquad (W)$$

$$A_7 = -16750 + 7{,}6\,T \log T - 0{,}0025\,T^2 + 1{,}18\,T + RT\ln \frac{p^2_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p^2_{H_2}} \qquad (7)$$

$$A_6 = -53980 + 18{,}74\,T \log T - 0{,}0059\,T^2 + 9{,}58\,T + RT\ln \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{CO}\, p^2_{H_2}} \qquad (6)$$

$$A_5 = 20480 - 3{,}54\,T \log T + 0{,}0009\,T^2 - 7{,}22\,T + RT\ln \frac{p^2_{CO}\, p^2_{H_2O}}{p^2_{CO_2}\, p^2_{H_2}} \qquad (5)$$

In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerte für einige Temperaturen wie vorher zusammengestellt. Der Druck aller reagierenden Gase ist = 1 angenommen worden, so daß das letzte logarithmische Glied = 0 gesetzt ist. Sein Zahlenwert ist in jedem Falle leicht zu berechnen, so daß man durch Addition und Subtraktion den Wert der freien Energie für jede beliebige Versuchsbedingung ermitteln kann.

t	A_2	A_7	A_6	A_5
17°	— 28900	— 11200	— 38300	+ 15940
500	— 8000	— 388	— 8280	+ 7500
1000	+ 13700	+ 10700	+ 22620	— 1260
1250	+ 24500	+ 16150	+ 37820	— 5580
1500	+ 35200	+ 21190	+ 52020	— 9790

Aus der Tafel, in welche die freien Energien für alle hier betrachteten Reaktionen eingetragen sind, ist ersichtlich, daß ihr Verlauf in dem begrenzten Temperaturintervall fast völlig linear ist. Die Wassergaskurven unterscheiden sich von den entsprechenden für die sauerstoffhaltigen Systeme in jedem Punkt durch die zur Wasserdissoziation verbrauchte Energie, welche

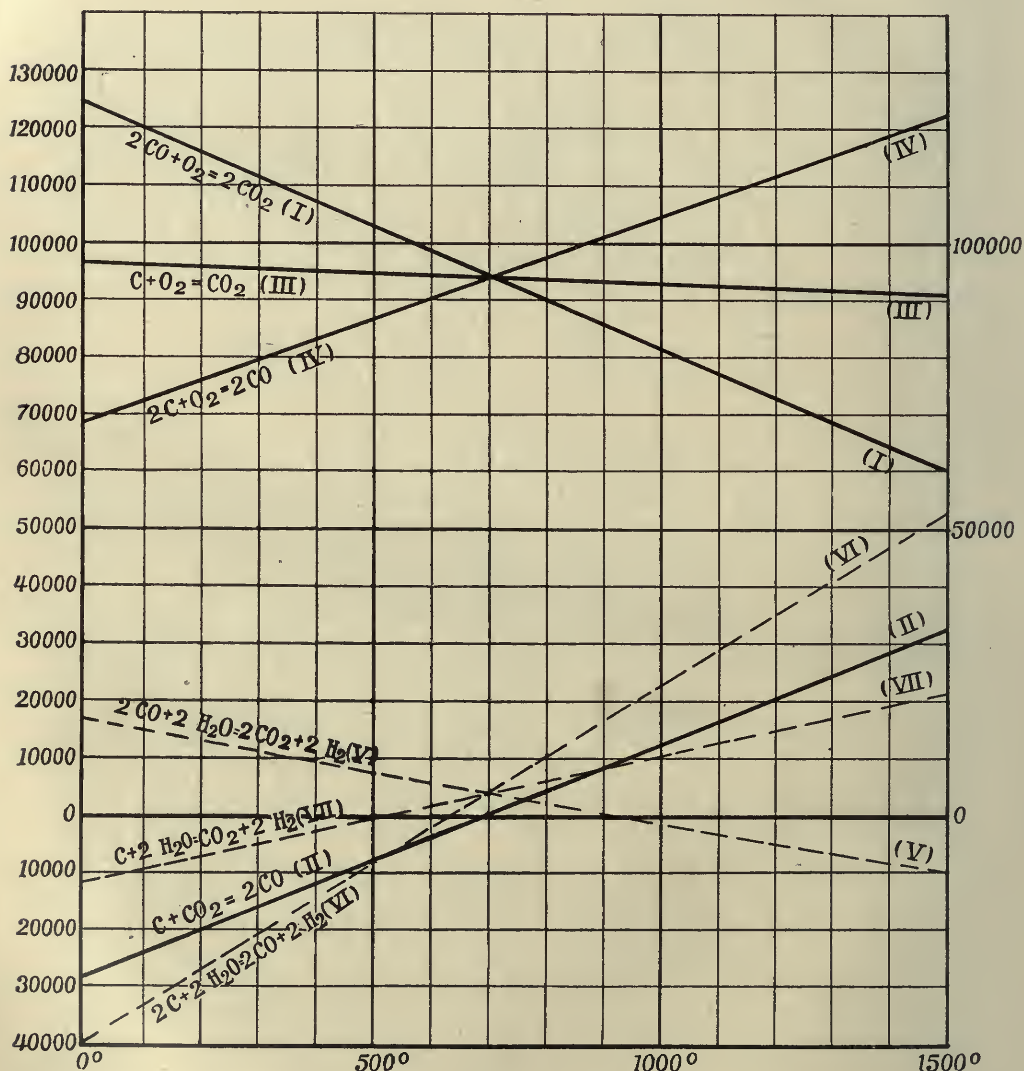


Fig. 16.

mit der Temperatur abnimmt. Die freie Energie der Reaktion (7) hat daher einen positiven Temperaturkoeffizienten im Gegensatz zu Reaktion (3). Der Schnittpunkt von (6) und (5) liegt bei 690° C, wie der von (1) und (4), bei der die freie Energie der Generatorgasreaktion 0 wird. Die Lage der einzelnen Schnittpunkte ist mit dem Druck der reagierenden Gase veränderlich. Man erhält die Linien für spezielle Fälle in genügender Genauigkeit, wenn

man für zwei verschiedene Temperaturen die Verschiebungen einträgt und sie durch eine Gerade verbindet.

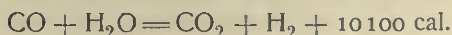
Von Interesse ist vor allen Dingen die Temperatur, bei der die freien Energien das Vorzeichen wechseln. Eine Reaktion verläuft nur dann von selbst, wenn die freie Energie abnimmt, also Arbeit gewonnen wird (+). So ist ersichtlich, daß die Reduktion des Wasserdampfs von Atmosphärendruck durch Kohle bei tiefen Temperaturen nicht erfolgen kann (Kurven (VI und VII)). Mit steigender Temperatur wird dann zunächst der Ausdruck A_7 bei der Reduktion zu Kohlendioxyd positiv, der dann in stärkerer Hitze durch A_6 bei der Kohlenoxydbildung, welche den größeren Temperaturkoeffizienten hat, übertroffen wird. Das Wassergas, welches dabei entsteht, wird immer kohlenoxydreicher, also wertvoller, je höher die Temperatur des Generators ist, ein Ergebnis, das der Erfahrung entspricht. Die Verhältnisse verschieben sich sehr bedeutend, wenn die Drucke der beteiligten Gase oder der Verhältnisse nicht gleich 1 sind. Wenn man zum Beispiel durch starkes Alkali den Partialdruck des Kohlendioxyds stark herabsetzt, dann nimmt der logarithmische Ausdruck in der Formel (7) einen großen positiven Wert an, so daß die freie Energie der Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur positiv wird. So löst sich z. B. Holzkohle in starker Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Carbonatbildung. Eine noch auffälligere Verschiebung wird aus ähnlichem Grunde erzielt, wenn man Kohle mit Natriumsuperoxyd erhitzt. Es bildet sich dabei metallisches Natrium und Natriumcarbonat (Bamberger[907a]).

Die Formel (5), die Energie der Wassergasreaktion, die hier direkt aus den Nernst und v. Wartenbergschen Bestimmungen für die Dissoziation des Kohlendioxyds und des Wassers abgeleitet wurde, ist an der Erfahrung zu prüfen, da von verschiedenen Seiten das Gleichgewicht zwischen CO, H_2O, H_2 und CO_2 bestimmt worden ist. Bunsen[908]) stellte die ersten Versuche in dieser Richtung an, indem er Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer zur Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff verbrannte und seine Verteilung auf die beiden brennbaren Gase maß. Horstmann[909]) untersuchte die Resultate kritisch und kam zu dem wichtigen Ergebnis, daß bei jeder Temperatur die Reaktion bis zu einem Gleichgewicht fortschreitet, welches durch den Ausdruck gegeben ist:

$$K = \frac{(H_2O) \cdot (CO)}{(CO_2) \cdot (H_2)} .$$

Weiter wurde das Gleichgewicht von Harries[910]) untersucht, welcher Wasserdampf über glühende Kohlen leitete, und die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches bestimmte, von Boudouard[911]), welcher Kohlendioxyd und Wasserstoff in evakuierte, mit katalysierendem Platin angefüllte Gefäße einströmen ließ und dann die Zusammensetzung ermittelte. Gegen Boudouard wurden von Hahn[912]), dessen Bestimmungen des Wassergasgleichgewichts nach der Durchströmungsmethode den meisten Anspruch auf Zuverlässigkeit machen dürfen, verschiedene Einwände erhoben. Schließlich wurde von Haber und Richardt[307]), sowie von Allner[305]) das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme (s. diese) ohne Katalysator untersucht.

Die Berechnung des Gleichgewichts ist nach den Prinzipien der Thermodynamik möglich, wenn man die thermischen Daten der Reaktion kennt. Die Bildungswärme ist nach den Bestimmungen von Berthelot bei 18°



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10\,100 \text{ cal.}$$

Unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen von Kohlendioxyd und Wasser (der Unterschied der entsprechenden Werte der permanenten Gase CO und H_2 ist 0), für welche die verschiedenen Bearbeiter verschiedene Werte angenommen haben, wurden von Hoitsema[913]), Luggin[914]), Hahn, Haber und Richardt Formeln für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur berechnet, bezgl. deren kritischer Würdigung auf das Werk von Haber (Thermodynamik technischer Gasreaktionen) verwiesen werden soll. Von Haber wurde schließlich ein Ausdruck angenommen, der sich den experimentellen Bestimmungen von Hahn sehr gut anpaßt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$$\log K = -\frac{2116}{T} + 0{,}783 \log T - 0{,}00043\, T$$

t	T	K(a)	K(b)	Mittel	K(ber.)
686	959	0,534	—	—	0,52
786	1059	0,872	0,808	0,840	0,82
886	1159	1,208	1,186	1,197	1,19
986	1259	1,596	1,545	1,571	1,60
1086	1359	—	1,96	—	2,04
1205	1478	2,126	—	—	2,60
1405	1678	2,49	—	—	3,48
1500	1773	—	—	—	3,87
1600	1873	—	—	—	4,24

Bei den beiden höchsten Temperaturen liegen keine experimentellen Bestimmungen vor. Die unter K(a) stehenden Zahlenwerte wurden von Hahn an heißem Platin von Kohlendioxyd + Wasserstoff, die unter K(b) stehenden von Kohlenoxyd + Wasserdampf ausgehend erhalten. Sie stimmen nur bei Temperaturen bis ca. 1100° mit den berechneten Werten überein. Nach Haber liegt dies daran, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur so groß ist, daß sich das Gleichgewicht in den Abkühlungsgebieten auch ohne Einwirkung eines Katalysators verschiebt. Die Formel hat eine etwas andere Gestalt als diejenige, die aus den Dissoziationen des Kohlendioxyds und des Wassers abgeleitet wurde (s. S. 195), ebenso führt der direkt nach dem Nernstschen Wärmetheorem abgeleitete Ausdruck

$$\log K = -\frac{2225}{T} - 0{,}0004\, T + 1{,}9$$

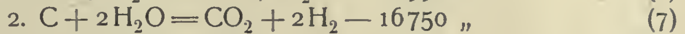
zu Werten der Gleichgewichtskonstante, welche bei tiefen Temperaturen kleiner und bei höheren Temperaturen größer sind als die gefundenen. Bei der verwickelten Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von Wasser und Kohlendioxyd von der Temperatur liegt in den unter gewissen Vernachlässigungen abgeleiteten Formeln eine Willkür, welche die exakten Übereinstimmungen beeinträchtigt. Diese wird durch die in der Haberschen Gleichung willkürlich angenommene Wärmetönung = 9650 cal kompensiert, so daß auf diese Weise eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erreicht wird.

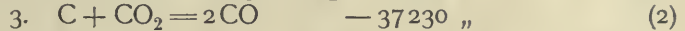
Nach den Versuchen von Hahn erhält die Gleichgewichtskonstante für den Wassergasprozeß bei ca. 830° den Wert 1, während dies nach der Gleichung (5) erst ca. 100° höher stattfindet. Bei dieser Temperatur ist also die Reduktionsenergie von Wasserstoff und Kohlenoxyd gleich, ebenso wie die Oxydationsenergie von Kohlendioxyd und Wasserdampf. Bei niederen

Temperaturen wird Kohlenoxyd das stärkere Reduktionsmittel sein, bei höheren Wasserstoff.

Der technische Wassergasprozeß, welcher bezweckt, aus Kohle ein gasförmiges Heizmaterial zu gewinnen, welches ihre große Verbrennungsenergie in möglichst vollkommener Weise auszunutzen gestattet, wird so durchgeführt, daß man nach dem Verfahren von Dellwik-Fleischer durch einen Schacht glühender Kohlen abwechselnd Luft und Wasserdampf hindurchbläst. Der Vorgang des Luftblasens, bei welchem unter großer Wärmeentwicklung vorwiegend Kohlendioxyd erzeugt wird, bewirkt starke Weißglut der Kohlen. Beim Einblasen von Wasserdampf entsteht in einem endothermischen Prozeß Wassergas, bei welchem sich die Kohlen wieder abkühlen. Außerdem geht nach dem Generatorgasprozeß Kohlendioxyd mit Kohle unter Wärmeabsorption in Kohlenoxyd über. Die drei endothermen Prozesse:


1. $C + H_2O = CO + H_2 \quad - 26990$ cal (6)


2. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 16750$ „ (7)


3. $C + CO_2 = 2CO \quad - 37230$ „ (2)

von denen nur der erste und letzte für ein technisch brauchbares Wassergas wertvoll sind, werden durch den exothermen Prozeß der Kohlendioxydbildung aus Kohle und Sauerstoff abgelöst. Es kommt nun darauf an, daß die Kohlendioxydmenge im Endprodukt möglichst gering ist. Die Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse führt hier zu keinem Resultat, da sich zwar nach den Versuchen von Harries das Gleichgewicht im Gasraum zwischen den einzelnen Gasen bei Gegenwart der gut katalytisch wirkenden Kohle schon bei ca. 760^0 einstellt, das Gleichgewicht mit dem Bodenkörper Kohle aber nicht. Man findet stets viel mehr Kohlendioxyd im Gas, als den Boudouardschen Zahlen entsprechen würde. Um ihren Partialdruck auf ein brauchbares Maß herabzudrücken, muß man in der Praxis die Temperatur des Generators bis mindesten 1000^0 steigern, während theoretisch schon bei 800^0 ein sehr gutes Produkt erzeugt werden könnte (Haber).

v. Jüptner[915]), der ähnliche Betrachtungen für den technischen Wassergasprozeß durchgeführt hat, kommt zu dem Resultat, daß die tatsächliche Gaszusammensetzung abhängen wird:

1. von der Berührungszeit zwischen Dampf und Kohle, also von der Dampfgeschwindigkeit und von der Schütthöhe der Kohlen,
2. von dem Verhältnis der Oberfläche der Kohlenstücke zum Volumen der Zwischenräume,
3. von der Reaktionsgeschwindigkeit, also von der Temperatur des Generators.

Es folgt hieraus, daß sich die wirkliche Gaszusammensetzung um so mehr der theoretischen nähert, die sich aus den Gleichgewichtsverhältnissen unter Mitwirkung der festen Kohle ergibt:

1. je höher die Kohlenschicht,
2. je langsamer die Dampfgeschwindigkeit,
3. je größer die Oberfläche der Kohlen und je kleiner das Volumen der Zwischenräume, also je kleinstückiger und poröser die Kohle und je dichter ihre Lagerung ist,
4. je höher die Vergasungstemperatur liegt.

Durch direkte Verbindung eines Generators mit einem Explosionsmotor, welcher den Wasserdampf und die Luft durch das System saugt, gelingt es

ca. 80 Proz. der Energie der Kohle auszunutzen, da in diesem Falle auch die zur Heizung eines Dampfkessels nötige Kohlenmenge erspart wird (s. Verbrennungskraftmaschinen).

Brennstoffelemente. Das Problem, die maximale bei der Verbrennung der Kohle zu gewinnende Arbeit nutzbar zu machen, ist nur dann zu lösen, wenn es gelingt, den chemischen Vorgang isotherm und reversibel zu leiten. Dieses ist praktisch in einer galvanischen Kombination denkbar. Es wurde daher von vielen Seiten versucht, die Verbrennungsenergie der Kohle elektromotorisch wirksam zu machen. Wie schon erwähnt wurde, haben die Versuche, ein technisch brauchbares Element, in dem kohlenstoffhaltige Brennmaterialien zu Kohlenoxyden verbrennen, zu finden, noch zu keinem brauchbaren Resultat geführt. Einige Versuche, die in wissenschaftlicher Beziehung von Bedeutung sind, sollen jedoch hier erwähnt werden.

Die maximale Arbeit bei der Vereinigung von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlensäure beträgt nach den Berechnungen auf S. 193 bei Zimmertemperatur 96635 cal. Die Arbeitsgröße A entspricht im elektrochemischen Maße:

$$A = E \cdot 96540 \cdot 0{,}2385 \cdot 4 \text{ Voltcoulomb.}$$

Es berechnet sich danach $E_{(C \longrightarrow CO_2)} = 1{,}050$ Volt.

Dies wäre die elektromotorische Kraft eines idealen Kohleelementes bei Zimmertemperatur. Seine Realisierung erscheint jedoch aus dem Grunde nicht denkbar, weil der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in den Ionenzustand überzugehen vermag. Bei höherer Temperatur ist dies wahrscheinlicher, jedoch, da die maximale Arbeit bei der Kohlenverbrennung mit steigender Temperatur immer kleiner wird, so muß auch der Nutzeffekt eines solchen Elementes um so geringer werden, bei je höherer Temperatur es arbeitet. Und auch dann würde der Betrieb eines solchen Elementes nicht sehr ökonomisch sein, da als Elektrodensubstanz dafür nur eine derjenigen Kohlemodifikationen zu verwenden wäre, welche den elektrischen Strom gut leitet: Graphit, Gaskohle oder Koks. Wie früher auseinandergesetzt wurde, haben diese die gemeinsame Eigenschaft, daß sie gegenüber chemischen Angriffen, welche bei der Betätigung des Elementes stattfinden, besonders träge und widerstandsfähig sind, so daß sie nicht die Eigenschaft rasch wirkender Depolarisatoren besitzen. Da außerdem für diese Zwecke besonders reine, also kostspielige Kohlensorten zu verwenden sind, so wäre ein Kohlenstoffelement zwar wissenschaftlich sehr interessant, technisch aber wahrscheinlich unbrauchbar.

Ungleich rationeller wäre daher ein Element, welches gasförmige Brennstoffe, welche leicht in großer Reinheit billig darzustellen sind, zu verbrennen erlaubt, und auf diesem Prinzip ist auch die einzige wirklich als Brennstoffelement arbeitende galvanische Kombination von Haber und Moser[906]) konstruiert worden. Aus der von Nernst und v. Wartenberg berechneten Dissoziation der Kohlensäure bei $17^0 = 8{,}2 \cdot 10^{-30}$ Proz. berechnet sich die maximale Arbeit bei der Verbrennung von 2 Molen CO mit einem Mol O_2 zu 2 Molen CO_2 zu 123760 cal oder

$$E_{(CO \longrightarrow CO_2)} = 1{,}343 \text{ Volt.}$$

Die EMK dieser Reaktion ist demnach eine größere als die der ersten, wenn man jedoch die Energiemengen, die bei der elektrochemischen Oxydation der gleichen Kohlenstoffmengen frei werden, berücksichtigt, so arbeitet natür-

lich die erste Kette ökonomischer. Dieses findet seinen Ausdruck in der von Luther[916]) aufgestellten Regel für die EMK bei Oxydationen von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen, welche hier die Form hat:

$$E_{(C \rightarrow CO_2)} \cdot 4F = E_{(C \rightarrow CO)} \cdot 2F + E_{(CO \rightarrow CO_2)} \cdot 2F.$$

Es berechnet sich hieraus die EMK der allerdings elektrochemisch nicht in Betracht kommenden Reaktion $C + O = CO$

$$E_{(C \rightarrow CO)} = 0{,}757 \text{ Volt}.$$

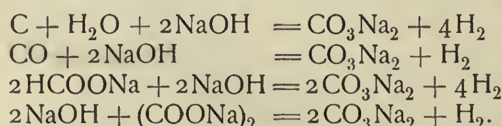
Bei der Gaskette wird nur ein Teil der Reduktionsenergie der Kohle elektromotorisch nutzbar gemacht, da derjenige Teil, welcher bei der Überführung in Kohlenoxyd frei wird, als Wärme verloren geht, die nur zum geringen Teil zur Heizung verwendet werden kann.

Mit noch geringerem Nutzeffekt arbeiten solche Kombinationen, in denen irgendein chemischer Vorgang elektromotorisch verwertet wird, der außerhalb der Zelle durch Luftsauerstoff und Kohle wieder rückgängig gemacht werden kann. Indirekt ist es auch in diesen Elementen die freie Energie der Kohlenverbrennung, welche nutzbar gemacht wird. Eine Anzahl verschiedener solcher Elemente wurden von Mugdan[917]) zusammenfassend beschrieben. Er äußert sich darüber: „Selbstverständlich ist mit solchen Vorgängen stets ein Verlust von freier Energie verbunden. Ein Verlust ist im allgemeinen auch dann vorhanden, wenn die Regenerierung in der Zelle selbst vorgenommen wird, da das Oxydationsmittel, um rasch regenerierbar zu sein, ein niedrigeres Oxydationspotential haben muß, also mit der Anode eine niedrigere Gesamtspannung geben muß als der Sauerstoff. Gleichwohl würde aber die Auffindung einer rasch regenerierbaren Kathode, von einem Oxydationspotential, welches dem des Sauerstoffs ausreichend nahe liegt, eine recht glückliche Lösung des Problems der Brennstoffelemente bedeuten."

Von Borchers[918]) wurde ein Element der letzteren Art beschrieben. In einem Eisen- oder Bleikasten, der als Kathode diente, befand sich als kathodischer Depolarisator Weldonschlamm, der durch Einblasen von Luft immer wieder oxydiert wurde. Er bildete also den Überträger für die Oxydationswirkung des Sauerstoffs. In der basischen Chlorkalziumlösung befand sich ein Tondiaphragma, welches die Anodenflüssigkeit, salzsaure Kupferchlorürlösung, enthielt. Die Anode war eine Kohlenplatte, welche von Kohlenoxyd (Leuchtgas) umspült wurde. Der Vorgang ist der, daß an der Kathode die entladenen H-Ionen indirekt durch den Luft-Sauerstoff oxydiert werden, während an der Kohlenanode die entladenen Anionen (Chlor- und Hydroxylionen) das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd und Oxalsäure oxydieren. Das Element leistete bei einer Klemmenspannung von 0,61 Volt dauernd einen Strom von 0,01 Amp. Weitere Untersuchungen über diese Kombination wurden von Barnes und Veesenmeyer[919]), Mond[920]) und Bucherer[921]) angestellt[922]).

Von den sogenannten Kohleelementen ist vor allen Dingen das Jaques-Element zu nennen. Eisen und Kohle, in geschmolzenes Natron getaucht, zeigen eine Spannungsdifferenz von ca. 1 Volt. Der Strom geht in der Schmelze von der Kohle zum Eisen, so daß letzteres den + Pol der Kette darstellt. Die Wirkungsweise des Elementes wurde von Haber und Bruner[923]) in einer umfassenden Untersuchung aufgeklärt. Diese hatte das Resultat, daß das Kohlenelement eine Knallgaskette darstellt, in welcher der Sauerstoff

aus der Luft stammt. Bei Betrachtung der Einzelelektroden wurde festgestellt, daß das Eisen in der Natronschmelze passiv wird und in Gegenwart von Manganation (welches in technischem Ätznatron stets vorhanden ist) als Sauerstoffüberträger das Luftpotential annimmt. Bei der Untersuchung der Kohlenanode stellte sich nun heraus, daß sowohl die verschiedenen Kohlearten, Holzkohle und Gaskohle, als auch Kohlenoxyd, Ameisensäure und Oxalsäure, von denen eine direkte elektromotorische Wirksamkeit vermutet wurde die gemeinsame Eigenschaft haben, in geschmolzenen Ätzalkalien in Carbonat und Wasserstoff überzugehen, und elektromotorisch instabil sind (vgl. S. 197).



$$C + H_2O + 2NaOH = CO_3Na_2 + 4H_2$$
$$CO + 2NaOH = CO_3Na_2 + H_2$$
$$2HCOONa + 2NaOH = 2CO_3Na_2 + 4H_2$$
$$2NaOH + (COONa)_2 = 2CO_3Na_2 + H_2.$$

Die Kohlenanode stellt demnach lediglich eine Wasserstoffelektrode dar. „Das Jaquessche Kohlenelement wird nun wohl allmählich aus dem Kreise der technischen Probleme verschwinden. Denn wer wollte Hoffnungen an eine Zelle knüpfen, deren Arbeit die Notwendigkeit einschließt, das teure Natron zu der billigen Soda zu verschlechtern, um dafür eine geringe Wasserstoffentwicklung einzutauschen?" (Haber und Bruner.)

Das einzige Element, in dem isotherm und reversibel Kohlenoxyd in Kohlensäure übergeführt wird, ist das Generatorgaselement von Haber und Moser[906]). Die Realisierung gelang durch den Kunstgriff, den Vorgang bei höherer Temperatur stattfinden zu lassen, und durch die Verwendung eines besonderen Elektrolyten, heißes Glas. Die Zusammensetzung des Elementes ist aus der Figur ersichtlich. Das eigentliche „Elektrolytrohr" besteht aus einem gewöhnlichen Reagenzrohr, dessen Boden innen und außen mit einer Platinbelegung überzogen ist. Die Stromableitung besteht innen aus einem Platindraht, der in eine Platinbürste endigt, außen aus einigen Platinschlingen, die um den Metallüberzug gewunden sind. Das Elektrolytrohr ist in einem weiteren Rohr befestigt, das selbst in einem Heizmantel hängt, in dem das ganze System durch siedenden Schwefel und Schwefelphosphor auf 444 und 518° erhitzt werden kann. Zu den beiden Belegungen des Rohres konnten Gase zugeleitet werden, deren Zusammensetzung durch die Analyse bekannt war.

Die elektromotorische Kraft eines Kohlenoxyd-Knallgaselementes ist aus der Dissoziation der Kohlensäure bekannt. Haber und Moser geben für die Abhängigkeit der maximalen Arbeit von der Temperatur einen Ausdruck, welcher unter denselben Voraussetzungen abgeleitet wurde, wie der von Nernst und v. Wartenberg, formal aber etwas anders ist.

$$A = 67440 - 2{,}42\,T \ln T + 0{,}0017\,T^2 - 4{,}56\,T \log^{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 5{,}95\,T.$$

Daraus berechnet sich die Arbeitsgröße E in elektrischem Maß bei den absoluten Temperaturen 717 und 791°

$$E_{717} = 1{,}1392 - 0{,}0707 \log_{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \text{ Volt}$$

$$E_{791} = 1{,}104 - 0{,}078 \log_{10} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \text{ Volt.}$$

Die Potentialdifferenzen, welche sich zwischen den beiden Platinbelegungen einstellten, wenn an der einen Gasgemische von verschiedenem CO- und CO_2-Gehalt oder hochprozentiger Sauerstoff vorbeigeleitet wurden, während die andere von Luft umspült war, wurden mit einem Elektrometer gemessen und ergaben Werte, die mit den berechneten in guter Übereinstimmung standen, wenn die Gase arm an Kohlenoxyd waren. Die Endwerte stellten sich ziemlich schnell ein. Die Mittelwerte einiger Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

T	Elektrode I	Elektrode II		E (gef.)	E (ber.)
	Proz. O_2	Proz. CO	Proz. CO_2	Volt	
717°	94,6	1,63	97,9	1,012	1,013
791°	94,6	2,3	96,6	0,971	0,976.

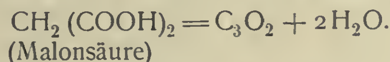
Auch bei Umspülung der Elektroden mit verschieden konzentrierten CO-CO_2-Gemischen ergeben sich die berechneten Potentialdifferenzen, wenn das Gemisch CO-arm ist.

T	Elektrode I		Elektrode II		E (gef.)	E (ber.)
	Proz. CO	Proz. CO_2	Proz. CO	Proz. CO_2	Volt	
791°	0,88	98,75	2,84	96,28	0,041	0,037
717°	16,1	82,2	1,63	97,9	0,028	0,076.

Der letzte Versuch zeigt, daß bei kohlenoxydreicheren Gemischen die Übereinstimmung mangelhaft ist. Es hat dies seinen Grund darin, daß bei den hohen Versuchstemperaturen das Kohlenoxyd sich nach der Gleichung $2\,CO = CO_2 + C$ zersetzt. Die treibende Kraft der Reaktion ist bei geringen Überschreitungen der Gleichgewichtskonzentrationen nur eine geringe, so daß noch die EMK des Generatorgaselementes beobachtet wird. Bei höheren Kohlenoxydkonzentrationen und noch mehr bei Verwendung reinen Kohlenoxyds scheidet sich Kohlenstoff ab, der bei den hohen Temperaturen elektromotorisch wirkt und die Kette teilweise in ein Kohlenelement verwandelt.

Was nun die Verwendung des Elementes zur Stromlieferung betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß der Widerstand des Glases in der Gegend von 500 Ohm liegt (in dem günstigsten Fall 90 Ohm) und daß der Elektrolyt ein sehr starres Medium ist, so daß sehr starke Konzentrationspolarisationen möglich sind. Die Klemmenspannung einer Kombination, die im stromlosen Zustand die EMK 1,035 Volt hatte, war bei einem äußeren Widerstand von 10000 Ohm und einer Stromstärke von $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Amp. = 0,17 Volt. Über die technische Verwendbarkeit fehlen noch die Erfahrungen[924]).

Kohlensuboxyd. Außer den beiden Oxyden des Kohlenstoffs, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, ist bis jetzt nur noch ein einziges einfach zusammengesetztes und scharf charakterisiertes, das Kohlensuboxyd C_3O_2 bekannt. Es entsteht nach den Versuchen von Diels mit Wolf[925]) und Meyerheim[926]) bei der Anhydrisierung von Malonsäure, Malonestern und von einigen anderen organischen Substanzen durch Phosphorpentoxyd bei erhöhter Temperatur



$$CH_2(COOH)_2 = C_3O_2 + 2\,H_2O.$$
(Malonsäure)

Die wahrscheinliche Konstitution der Verbindung ist $OC = C = CO$, d. h. sie enthält ein mit zwei Carbonylgruppen verbundenes C-Atom. Es geht dies aus der leichten Rückbildung von Malonsäure durch Wasseraufnahme, dem niedrigen Siedepunkt und aus der Analogie mit dem Nickelcarbonyl

$Ni(CO)_4$ hervor, das eine Verbindung darstellt, in welcher das nicht flüchtige Metall durch einfache Aufnahme von Carbonylgruppen in eine sehr flüchtige Verbindung übergegangen ist. Dasselbe findet bei dem Kohlensuboxyd mit dem Kohlenstoff statt. Über eine abweichende Konstitutionsauffassung vgl. Michael.[927])

Kohlensuboxyd ist bei tiefen Temperaturen eine farblose, lichtbrechende, äußerst flüchtige bewegliche Flüssigkeit von heftigem, Augen und Atmungsorgane angreifendem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 761 mm Druck bei $+7^0$. Die Dampfdichte entspricht der Formel C_3O_2. Die Dichte der Flüssigkeit ist bei 0^0 1,11. Sie erstarrt bei starker Abkühlung zu einer kristallinischen Masse, die zwischen -107 und -108^0 schmilzt.

Kohlensuboxyd hat in hohem Maße die Eigenschaft, sich zu polymerisieren. Bei Temperaturen von 0 bis 15^0 findet ein Übergang in eine rotschwarze amorphe Substanz statt, die die Zusammensetzung der Muttersubstanz hat und wahrscheinlich aus einem Gemisch mehrerer Polymerer besteht. Sie löst sich in Wasser mit eosinroter Farbe. Beim Erhitzen dieses Produkts findet eine komplizierte Zersetzung statt, bei der Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd gasförmig entweichen, während ein mit der Temperatur veränderlich zusammengesetzter kohliger Rückstand hinterbleibt, der auch nach dem Erhitzen auf Rotglut noch sauerstoffhaltig ist. Bei der Darstellung des Kohlensuboxyds bei ca. 150^0 liegen offenbar ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Bildung der Cyansäure, des Cyans oder des Formaldehyds, welche bei hohen Temperaturen beständiger sind als ihre Polymerisationsprodukte. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur nur durch schnelle starke Abkühlung vor der Polymerisation zu bewahren. In den niederen, festen, sicher sehr hochmolekularen Kohlensuboxyden liegen wahrscheinlich analoge Substanzen vor, wie sie von Brodie[928]) und Berthelot[929]) bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kohlenoxyd erhalten wurden. Es sind dies aber wahrscheinlich ebensowenig einheitliche Substanzen wie andere amorphe hochmolekulare kohlenstoffreiche Verbindungen.

Das monomolekulare Kohlensuboxyd geht mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung in Malonsäure über, als deren Anhydrid es sich chemisch verhält. Es verbrennt an der Luft mit stark rußender, intensiv blau gesäumter Flamme.

Die vollständige Verbrennung mit Sauerstoff geschieht ohne Volumveränderung: C_3O_2 (1 Vol) $+ 2O_2$ (2 Vol) $= 3CO_2$ (3 Vol). Diese Erscheinung wurde zur Charakterisierung der Verbindung benutzt. Beim Durchleiten des gasförmigen Kohlensuboxyds durch ein lokal auf hohe Temperatur erhitztes Glasrohr scheidet sich an diesen Stellen Kohlenstoff als Spiegel ab. Es erinnert dies an die Zersetzung des Nickelcarbonyls.

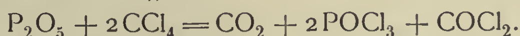
Als ein Polymeres des Kohlenoxyds C_6O_6 wäre die wasserfreie Substanz des Trichinoxyls ($C_6O_6 + 8H_2O$) aufzufassen. Eine Isolierung gelang jedoch nach Henle[929a]) noch nicht.

Kohlenoxychlorid. Kohlenoxychlorid ist als das Chlorid der Kohlensäure $CO(OH)_2$ aufzufassen, und zwar sind in derselben zwei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt: $COCl_2$. Das einfache Chlorid, ClCOOH, die Chlorameisensäure, ist in freiem Zustand nicht bekannt, sondern nur ihre Ester. Kohlenoxychlorid entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor bei erhöhter Temperatur oder bei niedriger bei Gegenwart eines Katalysators. Als solcher kann das Licht wirken, wie Davy[930]) be-

obachtete, als er ein Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Chlor bestrahlte. Kohlenoxychlorid erhielt daher den Namen Phosgen. Diese direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor wurde besonders in der letzten Zeit untersucht, um an ihr die Gesetze der chemischen Wirkungen des Lichtes festzustellen. Da die Reaktion unter Volumverminderung stattfindet: $CO + Cl_2 = COCl_2$, so kann sie durch Druckbeobachtungen messend verfolgt werden. Die so ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen ergaben, daß bei der Einwirkung des Lichtes die Vereinigung nicht sofort mit dem Beginn der Bestrahlung einsetzt, sondern daß zunächst eine mehr oder weniger lange Latenzzeit, die Induktionsperiode vorhanden ist, welcher nach dem Aufhören der Bestrahlung noch ein kurzes Weiterfortschreiten der Reaktion, die Deduktionsperiode, entspricht. Die Dauer dieser Perioden wird stark durch die Reinheit der Gase beeinflußt, so wird die Induktionsperiode z. B. stark durch die Gegenwart von Sauerstoff verlängert. Über die Einwirkung geringer Spuren Wasserdampf sind die Ansichten der verschiedenen Beobachter geteilt. So beobachtete Wildermann[931]) eine starke Beschleunigung der Reaktion schon durch sehr geringe Mengen, während Dyson und Harden[932]) selbst monatelang über P_2O_5 aufbewahrte Gasgemische im Licht sich schnell vereinigen sahen. Nach Wildermann folgt die Geschwindigkeit der Vereinigung im Licht dem Massenwirkungsgesetz, wie im Dunkeln, nur wird die Geschwindigkeitskonstante je nach den Bedingungen der Bestrahlung geändert.

Bei lang andauernder Einwirkung von elektrischen Funken bildet sich in einem Gemisch von CO und Cl_2 spurenweise Phosgengas (Schlegel[933])). Nach Paternò[934]) vereinigen sich auch die beiden Gase, wenn man sie über Tierkohle streichen läßt, ebenso nach Schützenberger[935]) bei ca. 400^0 bei Gegenwart von Platinschwamm. Auch Chlorüberträger, wie Antimonperchlorid, vermögen nach Hofmann[936]) bei erhöhter Temperatur die Vereinigung zu bewirken.

Andere Bildungsweisen des Kohlenoxychlorids beruhen auf der Oxydation von Chlorkohlenstoffverbindungen. So entsteht es aus Tetrachlorkohlenstoff beim Behandeln mit Schwefeltrioxyd bei 100^0 oder mit Phosphorsäureanhydrid bei ca. 200^0 (Gustavson[937]))



$$P_2O_5 + 2\,CCl_4 = CO_2 + 2\,POCl_3 + COCl_2.$$

Aus Chloroform bildet es sich durch Oxydation mit Chromsäure (Emmerling und Lengyel[938]), Erdmann[939]))



$$2\,CHCl_3 + 3\,O = 2\,COCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Außerdem entsteht Kohlenoxychlorid noch aus einer Anzahl organischer Substanzen durch Chlor unter dem Einfluß des Lichtes oder durch Destillation von chlorsubstituierten Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. der Perchlormethylester der Ameisensäure und Oxalsäure (Gautier[940])).

Physikalische Eigenschaften. Kohlenoxychlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von stark zu Tränen reizendem, beißendem Geruch und Geschmack. Nach Einatmen auch nur ganz geringer Mengen des Gases werden für längere Zeit feinere Geschmacksempfindungen vernichtet. Die Dichte des Gases ist nach Emmerling und Lengyel[938]) 3,505 bezogen auf Luft unter Normalbedingungen, während aus dem Molekulargewicht (98,90) 3,4168 berechnet wird. Durch Abkühlen ist das Gas leicht zu einer Flüssigkeit zu kondensieren, die bei $8{,}2^0$ bei 756 mm Druck siedet und die Dichte 1,432 bei 0^0 und 1,392 bei $18{,}6^0$ hat (E. u. L.). Der Erstarrungspunkt

liegt nach Erdmann[910a]) bei —118⁰. Der Brechungsexponent für weißes Licht ist nach Dulong[941]) für Phosgengas 1,001159. Sichtbares Licht wird von flüssigem Phosgen nicht in merkbarer Weise absorbiert (Weigert[942])).

Die Verbrennungswärme des Kohlenoxychlorids wurde von Thomsen[943]) bei konstantem Druck zu 41800 cal bestimmt. Die Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor ist 55140 cal und aus Kohlenoxyd und Chlor + 26140 cal. Berthelot[944]) beobachtete die Bildungswärme aus Diamant zu 44100 cal. Hieraus berechnet sich die Wärmetönung bei der Vereinigung von CO und Cl_2 zu 18000 cal.

In kaltem Wasser ist Kohlenoxychlorid etwas löslich. Die Lösung zersetzt sich jedoch ziemlich schnell, indem sich nach der Gleichung



$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$$

Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff bildet. Die bei dieser Reaktion auftretende Wärmetönung ist nach Thomsen + 57970 cal. In Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol usw., ist das Gas sehr leicht unzersetzt löslich. Die ca. 30prozentige Toluollösung bildet ein Handelsprodukt, da für manche Fälle das flüssige, reine Kohlenoxychlorid wegen seines niedrigen Siedepunktes unbequem zu handhaben ist. In Alkohol löst es sich unter Entstehung des Äthylesters der Chlorkohlensäure (Berthelot[945])).

Die Eigenschaften von Phosgen als Lösungsmittel wurden von Beckmann[946]) untersucht. Danach hat es keine dissoziierenden Eigenschaften.

Chemische Eigenschaften. Der bei den Bildungsweisen besprochenen Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor entspricht die Dissoziation des Kohlenoxychlorids in seine Komponenten. Das Gleichgewicht dieser Reaktion wurde von Bodenstein und Dunant[947]) nach der Durchströmungsmethode untersucht. Sie fanden bei Atmosphärendruck für den Dissoziationsgrad des Kohlenoxychlorids

bei $t =$	503⁰	553⁰	603⁰ C
$\alpha =$	67 Proz.	80 Proz.	91 Proz.

Die gefundenen Werte sind wegen der Unkenntnis der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer nur durch die Näherungsformel von Nernst[947a]) zu kontrollieren und ergeben genügende Übereinstimmung.

Danach ist Kohlenoxychlorid bei ca. 300⁰ nur sehr wenig und bei 650⁰ nahezu vollständig dissoziiert. Bei Versuchen, die Weigert[942]) nach der statischen Methode ausführte, stellte sich jedoch heraus, daß bei 450⁰ Phosgen noch nicht dissoziiert. Erst wenn das Gas bei dieser Temperatur bestrahlt wurde, begann die Dissoziation. Die Bestrahlung wirkt also in diesem Falle auf die Dissoziation in demselben Sinne als Beschleuniger, wie auf die Vereinigung. Es wurde direkt nachgewiesen, daß das Gleichgewicht des Phosgens, welches einer bestimmten Temperatur im Dunkeln entspricht, durch die Bestrahlung nicht verschoben wird, daß also das Licht nur als Katalysator wirkt. Da aber Phosgen die Strahlen, durch die die Dissoziation beschleunigt wird, nicht absorbiert, so muß das zunächst nur in sehr kleiner Menge vorhandene Chlor im Licht die Eigenschaften eines Katalysators erhalten.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen des Kohlenoxychlorids sind durch die für Säurechloride charakteristische Eigenschaft bedingt, ihr Chlor gegen andere mit Wasserstoff verbundene Atome oder Atomgruppen auszutauschen. Es entsteht dabei Chlorwasserstoff oder bei Gegenwart von Alkali ein Chlorid und die entsprechende Carbonylverbindung. Diese Eigenschaft ist es, welche

das Kohlenoxychlorid in der synthetischen organischen Chemie zu einem äußerst wertvollen Reagens macht. Die schon erwähnte Zersetzung mit Wasser geht primär über die Kohlensäure $CO(OH)_2$, welche dann in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Mit Ammoniak entsteht das Amid der Kohlensäure, Harnstoff: $COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl$; mit Schwefelwasserstoff bildet sich unter anderen Produkten Kohlenoxysulfid:



$$COCl_2 + H_2S = COS + 2HCl.$$

Mit wenig absolutem Alkohol wird zunächst nur ein Chloratom durch den Hydroxylwasserstoff ersetzt, unter Bildung des Esters der Chlorkohlensäure. Mit überschüssigem Alkohol gelingt es, die Ester der Kohlensäure selbst darzustellen. Bei Ersatz des Chlors durch den Wasserstoff anderer Kohlenstoffverbindungen kann man wichtige Kohlenstoffverkettungen darstellen, eine Reaktion, die besonders in der Farbenstoffchemie von großer Bedeutung ist. Thermochemisch ist diese große Reaktionsfähigkeit als eine direkte Folge der relativ kleinen Bildungswärme aus Kohlenoxyd und Chlor und der großen positiven Wärmetönung zu betrachten, die der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff entspricht, wozu noch im Falle der Salzbildung die Neutralisationswärme hinzukommen kann.

Bestimmung. Der Nachweis des Kohlenoxychlorids kann durch seine Eigenschaften, besonders durch den äußerst charakteristischen Geruch und seine Wirkung auf die Geschmacksempfindung ziemlich scharf geschehen. Die quantitative Analyse kann nach der Hydrolyse auf irgendeine Bestimmungsart der Chlorionen oder der Wasserstoffionen zurückgeführt werden.

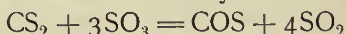
Kohlenoxybromid, $COBr_2$, entsteht nicht wie die entsprechende Chlorverbindung aus Kohlenoxyd und dem Halogen im Licht, wie Schiel[948]) nachwies. Ebenfalls konnte es nur in Spuren bei der Oxydation von Bromoform mit Chromsäure (Emmerling[949])) oder durch Einwirkung von Phosphor oder Bortribromid auf Kohlenoxychlorid erhalten werden (Besson[950])). Auch andere Kohlenoxydderivate, wie Kohlenoxysulfid, gingen nicht in das entsprechende Bromderivat über. Nach v. Bartal[951]) gelingt die Darstellung, wenn man Tetrabromkohlenstoff mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150 bis 160° erhitzt. Die überdestillierende Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Quecksilber und Antimonpulver von mitgerissenem Brom befreit.

Das reine Kohlenoxybromid ist eine farblose, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Die Dichte ist bei 15° = 2,45. Sie siedet bei 64—65°. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung ist offenbar so klein, daß es bei der Destillation nur wenig und erst bei Rotglut schnell zerfällt. Von Wasser wird es in analoger Weise wie Phosgen zersetzt, doch ist auch in diesem Falle die Einwirkung eine sehr langsame.

Kohlenoxysulfid. Wenn ein Sauerstoffatom des Kohlendioxyds durch Schwefel ersetzt wird, so entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung COS, welche nach ihren Eigenschaften als ein Zwischenglied zwischen dem Kohlendioxyd CO_2 und dem Schwefelkohlenstoff CS_2 zu betrachten ist.

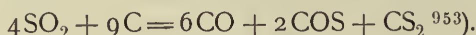
	Krit. P.	Siedepunkt (760 mm)	Dampfdruck bei 0°	Mol.-Gew.	Bildungswärme
CO_2	31,4°	—80°	35,4 Atm.	44	+97 Cal
COS	—105°	—47,5°	12,5 „	60	+37
CS_2	275°	+46,04°	0,17 „	76	—25,4

Wegen der direkten Beziehungen zu CO_2 und CS_2 läßt es sich aus beiden Verbindungen darstellen. In der Natur kommt es in einigen Mineralquellen vor. Kohlenoxyd und Schwefeldampf vereinigen sich beim Leiten durch ein glühendes Rohr zu Kohlenoxysulfid [952]). Umgekehrt zerfällt COS in der Hitze in CO und S, so daß die gebildete Menge COS abhängig ist von Temperatur und Geschwindigkeit des Gasstromes. Wenn man bei diesem Vorgang das Kohlenoxyd durch Kohlendioxyd ersetzt, entsteht in geringer Menge COS, ebenso beim Überleiten von CO_2 über Alkalipolysulfide [953]). Aus Schwefelkohlenstoff und Schwefeltrioxyd bildet sich Kohlenoxysulfid [954]):



$$CS_2 + 3SO_3 = COS + 4SO_2$$

und ebenso beim Überleiten von CS_2-Dampf über hellrotglühendes Kaolin in einem Porzellanrohr. Man erhält dabei ein Gasgemenge, welches ca. 60 Proz. COS, 35 Proz. CO und 1 Proz. CO_2 enthält [955]). Außerdem bildet es sich durch dunkle elektrische Entladungen in einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd [956]). Wenn Schwefeldampf über ein hellrotglühendes Gemenge von Ton und Kohle geleitet wird, entsteht fast reines Kohlenoxysulfid [955]). Ebenso beim Überleiten von Schwefeldioxyd über glühende Kohlen:



$$4SO_2 + 9C = 6CO + 2COS + CS_2$$ [953]).

Alle diese Bildungsarten sind zurückzuführen auf eine direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefel oder auf den Ersatz eines Schwefalatoms an Schwefelkohlenstoff durch den Sauerstoff reduzierbarer Oxyde. Andere Bildungsweisen beruhen auf der Spaltung von schwefel- und sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, auf der Zersetzung von Thiocarbonaten, z. B. Kaliumäthylthiocarbonat: $C_2H_5OCSOK + HCl = COS + C_2H_5OH + KCl$ [957]), auf der Substitution des Chlors im Kohlenoxychlorid durch den Schwefel z. B. des Cadmiumsulfids bei 270° [958]) und auf der Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure durch Wasser:



$$CSNH + H_2O = NH_3 + COS.$$

Letztere Reaktion wird gewöhnlich zur Darstellung von Kohlenoxysulfid im Laboratorium benutzt: Rhodanide werden mit verdünnter Schwefelsäure bei ca. 20° zersetzt. Die gleichzeitig entstehende Kohlensäure, Blausäure und Ameisensäure wird durch Alkali absorbiert, der Schwefelkohlenstoff in einem Gemisch von Triäthylphosphin, Pyridin und Nitrobenzol (Hofmann, Hempel) aufgenommen. Das mit konz. Schwefelsäure getrocknete Gas wird in einer Kältemischung kondensiert oder von Toluol absorbiert [959—963]).

Physikalische Eigenschaften. Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, in reinem Zustand geruchloses Gas [959]). Seine Dichte ist bei 0° = 2,1046 (ber.: 2,0749 [952])). Es läßt sich leicht zu einer Flüssigkeit kondensieren. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Carbonylsulfids wurde von Ilosvay bestimmt [960]).

Der Siedepunkt liegt bei —47,5°, bei 17,4° beträgt der Dampfdruck ca. 8 Atm. Der krit. Punkt liegt bei 105° bei einem Druck von 61 Atmosphären (Hempel [962])). Nach diesen Daten ist die „chemische Konstante" des COS ca. 3,1. Kohlenoxysulfid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche Schwefel auflöst und sich mit einigen organischen Flüssigkeiten, aber nicht mit Wasser mischt. Im festen Zustand ist es noch nicht sicher nachgewiesen worden. Gasförmiges Kohlenoxysulfid wird von organischen Lösungsmitteln reichlich aufgenommen [963, 964]), für Wasser wurde der Absorptionskoeffizient α von Winkler [965]) bestimmt:

t:	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0
α:	1,333	1,056	0,835	0,677	0,561	0,468	0,403

Für eine 33prozentige Kalilösung ist bei Zimmertemperatur: $\alpha = 72$, für eine salzsaure Kupferchloridlösung: $\alpha = 0{,}2$ [962]).

Die thermischen Konstanten des gasförmigen Kohlenoxysulfids sind nach J. Thomsen[966]) folgende:

Verbrennungswärme: 131,01 Cal;

Bildungswärme: $C_{(amorph)} + S_{(rhomb.)} + O = COS + 37{,}32$ Cal,

$$CO + S = COS + 8{,}03 \text{ Cal.}$$

Berthelot[967]) bestimmte die Wärmetönung bei der Auflösung von Carbonylsulfid in Kalilauge und berechnete daraus die Bildungswärme:

$$C_{(amorph.)} + S_{(rh.)} + O = COS + 19{,}6 \text{ Cal.}$$

Dieser Wert ist nur ungefähr halb so groß wie der von Thomsen angegebene.

Es sei an dieser Stelle auf eine Bemerkung van't Hoffs[968]) hingewiesen, welcher für die Bildungswärmen des Schwefelkohlenstoffs (fl.) —9,3 Cal, des Kohlenoxysulfids +19,6 und der Kohlensäure +94 Cal annimmt. Es ergibt sich hieraus für die Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff.

$$CS_2 - COS = 28{,}9 \text{ und } COS - CO_2 = 74{,}4 \text{ Cal.}$$

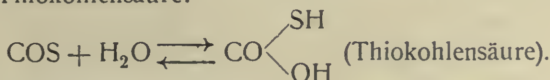
Aus dieser größeren Wärmetönung bei der Substitution des Schwefels im Carbonylsulfid durch Sauerstoff erklärt sich die Tatsache, daß COS imstande ist, seinen Schwefel leicht abzugeben, z. B. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, während Schwefelkohlenstoff hierzu erst bei hoher Temperatur befähigt ist.

Chemische Eigenschaften. Kohlenoxysulfid verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Mit Sauerstoff bildet es explosive Gemenge, welche nur in unreinem Zustande durch einen elektrischen Funken zur Detonation gebracht werden können[969]). Mit Luft sind Gemenge, welche 12 bis 28,5 Proz. Carbonylsulfid enthalten, explosiv[962]). Durch Wasser wird Kohlenoxysulfid zu Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt:



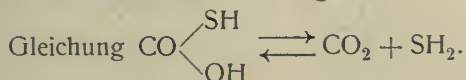
$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse wurde von Buchböck[970]) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht danach bei Gegenwart eines großen Wasserüberschusses einer monomolekularen Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante steht in Beziehung zur Natur gleichzeitig gelöster Stoffe und zur inneren Reibung der Lösung, und zwar nimmt sie mit der Konzentration an Wasserstoffionen ab. Salzzusätze wirken verzögernd oder beschleunigend, doch ist für anorganische Salzlösungen, welche mit 1 n-HCl isotonisch sind, das Produkt von innerer Reibung und Geschwindigkeitskoeffizient annähernd konstant. Dieses Produkt ist eine lineare Funktion des absoluten Wassergehalts der Lösung. Die Hydrolyse des Kohlenoxysulfids geht über die Thiokohlensäure:



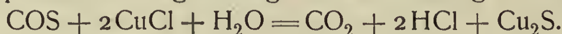
$$COS + H_2O \rightleftarrows CO\langle^{SH}_{OH} \text{ (Thiokohlensäure).}$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Thiokohlensäure ist proportional der absoluten Wassermenge. Die Thiosäure zersetzt sich dann nach der



Gleichung $CO\langle^{SH}_{OH} \rightleftarrows CO_2 + SH_2.$

Von alkalischen Lösungen wird Carbonylsulfid schnell absorbiert[971]. Es enthält primär ein Alkalithiocarbonat, welches unter Bildung von Carbonat und Sulfid zerfällt[955]. Beim Einleiten von COS in alkoholische Kalilösung fällt Kaliumäthylthiocarbonat aus[972], welches wahrscheinlich die Konstitution $CS(OC_2H_5)(OK)$ besitzt[957] und mit Säuren reines Carbonylsulfid liefert. Das Gas wird durch Sonnenlicht nicht wesentlich verändert, beim Erhitzen unter Druck bis ca. 300⁰ zersetzt es sich allmählich in CO und S[971]. Schneller findet der Zerfall beim Durchleiten durch glühende Röhren statt. Der Schwefel wird in der Wärme leicht an Quecksilber, Kupfer, Eisen, Silber abgegeben. Kupferchlorür reagiert langsam unter Bildung von Kupfersulfür[973]:



$$COS + 2CuCl + H_2O = CO_2 + 2HCl + Cu_2S.$$

Chlor führt Carbonylsulfid in Carbonylchlorid über[974]:



$$COS + 2Cl_2 = COCl_2 + SCl_2.$$

Die analytische Bestimmung des Kohlenoxysulfids neben CO_2 und H_2S kann volumetrisch nach der Zersetzung in CO und S (Hempel) oder titrimetrisch durch Titration des Schwefelwasserstoffs nach der Zersetzung durch Alkali geschehen (Witzek).

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 von Lampadius[975] entdeckt. Er enthält 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Schwefel, entsteht bei der Destillation schwefelhaltiger Steinkohlen und findet sich im Leuchtgas, im unreinen Petroleum, Benzin und im Senföl. Bei der Zersetzung von Zuckerrohrsaft durch einen Pilz bildet sich etwas CS_2[976]. Er bildet sich immer beim Überleiten von Schwefeldampf (aus Schwefel oder aus Schwefelmetallen) über glühende Kohlen: $C + 2S = CS_2$. Hierauf beruht auch seine Darstellung im Laboratorium und in der Technik. Man läßt Schwefeldampf über Holzkohlen streichen, welche in einer aufrecht stehenden Retorte auf Kirschrotglut erhitzt sind, und kondensiert den entweichenden Schwefelkohlenstoffdampf in Kühlapparaten. In Amerika geschieht die Fabrikation nach dem Taylorschen Verfahren[977] auf elektrothermischem Wege. Die Tagesproduktion eines elektrischen Ofens beträgt ca. 3000 kg[978]. Die Reinigung des Rohproduktes, welches stets Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen enthält und einen widerlichen Geruch besitzt, geschieht durch Behandlung mit Kalkmilch, mit Brom und Pottaschelösung[979] und durch Destillation über frischem Pflanzenfett. Eine sehr weitgehende Reinigung wird beim Durchschütteln des Schwefelkohlenstoffs mit gepulvertem Kaliumpermanganat[980], mit metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfat und darauf folgender Destillation erzielt[981, 982]. Auch rauchende Salpetersäure wird zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs verwendet[983, 984].

Schwefelkohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche in reinem Zustande angenehm aromatisch riecht. Die Veränderung der Dichte mit der Temperatur folgt nach Wüllner[985] der Gleichung: $D_0^t = 1{,}29366 - 0{,}001506\ t$.

t^0	D_0^t ber.	D_0^t beob.	Beobachter
0	1,29366	1,2923	Thorpe[986]
5	1,28613	—	
10	1,27860	1,2790	Buff[987]
15	1,27107	—	
20	1,26354	1,2637	Haagen[988]
46,2 (Kp.)	1,22410	1,2209	Unruh[983]

Außerdem wurden noch Dichtebestimmungen von Winkelmann[989]), Ramsay[990]), Friedburg[991]), Zecchini[992]) ausgeführt.

Die Ausdehnung läßt sich durch die Formel

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

ausdrücken. Die Zahlenwerte der Konstanten sind:

$$a = 0{,}0_2 11398; \; b = 0{,}0_5 137065; \; c = 0{,}0_7 191225$$

für $t = -34$ bis $+60^0$ (Pierre[993])) und

$$a = 0{,}0_2 116806; \; b = 0{,}0_5 164896; \; c = -0{,}0_9 8112; \; d = 0{,}0_{10} 60947$$

für $t = 40$ bis 160^0 (Hirn[994])).

Die Dampfdichte ist 2,68[999]), berechnet 2,62.

Die Dampfspannung des Schwefelkohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen wurde von Regnault[995]), Jarolimek[996]), Ramsay und Young[997]) und bei Gegenwart gelöster Substanzen (P, S) von Guglielmo[998]) ermittelt.

Von Regnault wurden folgende Werte bestimmt:

t	mm	t	mm	t	mm
—20⁰	47,3	40⁰	617,53	100⁰	3325,15
—10	79,44	50	857,07	110	4164,06
0	127,91	60	1164,51	120	5148,79
10	198,46	70	1552,09	130	6291,60
20	298,03	80	2032,53	140	7603,96
30	434,62	90	2619,08	150	9095,94

Der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs bei Atmosphärendruck[995, 1000—1002]) wurde von v. Unruh sehr genau bestimmt[983]):

$$Kp_{760\,mm} = 46{,}25^0.$$

Zwischen 740 und 765 mm Barometerstand ändert sich der Siedepunkt um $0{,}4144^0$ für 10 mm oder um 1^0 für 24,13 mm Hg. Diese große Empfindlichkeit macht CS_2 zu einem geeigneten Füllmaterial für Dampfthermoregulatoren.

Die Dampftensionen von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Aceton bestimmte v. Zawidzki[1003]) bei $35{,}17^0$. Die Tensionen der reinen Komponenten sind: CS_2: $p = 512{,}3$ mm; Aceton: $p = 343{,}8$ mm; die Tensionskurve zeigt ein Maximum ($p = 654{,}9$ mm) bei einem Gehalt von 67,1 Mol.-Proz., CS_2.

Die Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung haben nach den Beobachtungen von Hannay[1004]) die Zahlenwerte:

$$a = 0{,}02166 \text{ und } b = 0{,}003209.$$

Es entspricht diesen eine kritische Temperatur von $277{,}68^0$ und ein kritischer Druck von 78,14 Atm. Die Angaben anderer Autoren[1005—1008]) schwanken für die kritische Temperatur von $272—279^0$ und für den kritischen Druck von 73 bis 78 Atm.

Die „chemische Konstante" des Schwefelkohlenstoffs ist nach Nernst 3,1.

Hannay[1004]) stellte Versuche über die Abhängigkeit des kritischen Punktes von dem Druck eines gleichzeitig anwesenden indifferenten Gases an und fand, daß die kritische Temperatur bei wachsendem Druck langsam sinkt.

Zugesetztes Gas:	—	H_2	H_2	N_2
$P_{(CS_2 + Gas)}$:	78,14	95,86	171,54	141,45
Krit. Temp.:	$277{,}68^0$	$277{,}55^0$	$274{,}93^0$	$273{,}12^0$

Bei sehr tiefer Temperatur erstarrt Schwefelkohlenstoff kristallinisch. Er schmilzt bei —108,6° [1009]). Andere Schmelzpunktbestimmungen ergaben etwas tiefere Werte: —110° [1010]) und —112,8° [1011]).

Die totale Verdampfungswärme des flüssigen Schwefelkohlenstoffs ist

bei 0°	90,0	Cal pro kg;	6,85 Cal pro g-Mol	(Regnault [1012]));
„ 46,2°	94,78	„ „ „ ;	7,1 „ „ „	(Wirtz [1013]));
„ 100°	100,48	„ „ „ ;	7,65 „ „ „	(Regnault [1012]));
„ 140°	102,36	„ „ „ ;	7,8 „ „ „	„

Für die Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme von der Temperatur wurden folgende Interpolationsformeln berechnet:

$\lambda = 90,0 + 0,14601\, t - 0,0004123\, t^2$ (Regnault);
$\lambda = 89,5 + 0,16993\, t - 0,0010161\, t^2 + 0,0000033245\, t^3$ (Winkelmann [1014]));
$r = 89,5 - 0,06530\, t - 0,0010979\, t^2 + 0,0000034245\, t^3$ (W.).

(λ = totale Verdampfungswärme bei der Verwandlung der Flüssigkeit von 0° in Dampf von t°; r = latente Verdampfungswärme, bei der Verwandlung der Flüssigkeit von t° in Dampf von t°.)

Die Konstante K für die Siedepunktserhöhung von Schwefelkohlenstoff ist nach Beckmann [1015]):

$$K = 23,7 \text{ (bei } 46,2^0\text{), daraus } r_{(ber.)} = 86,0.$$

Die spezifische Wärme des flüssigen Schwefelkohlenstoffs wurde von Regnault und anderen Beobachtern bestimmt:

$$c_{(fl.)} = 0,2352 + 0,000162\, t$$ (Regnault [1012])).

t	$c_{fl.}$	Beobachter
— 30°	0,2303	Regnault
0	0,2352	„
+ 30	0,2388	Hirn [1016])
80	0,260	Sutherland [1017])
120	0,276	„
160	0,288	Hirn

Die spezifische Wärme des Schwefelkohlenstoffdampfes ist bei 86—190°: $c_d = 0,1596$ (Regnault).

Das Verhältnis der spez. Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ ist bei 99,7° = 1,234 [1018]).

Die „absolute" Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Schwefelkohlenstoffs ist nach Weber [1019]) bei 5,4° 0,000417; die relative (Wasser = 100) 33,57. Die relative Wärmeleitfähigkeit in Schwefelkohlenstoffdampf (Luft = 1) ist nach Pauli [672a]) 0,293; der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° 0,00516. Die Geschwindigkeit der Molekel im Schwefelkohlenstoffdampf berechnet Puluj [1020]) zu 29830 cm/sec bei 0°. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist nach Winkelmann [1021]) bei

t°	in Luft	in Kohlensäure	in Wasserstoff
0	0,0883	0,0630	0,369
19,9	0,1015	0,0726	0,4255
32,8	0,1120	0,0789	0,4626

Die Oberflächenspannung des Schwefelkohlenstoffdampfes gegen seinen gesättigten Dampf wurde von Ramsay und Shields [1022]) bei 19,4°

zu 33,54 dyn/cm und beim Kp. zu 29,41 dyn/cm ermittelt. Hannay[1004]) untersuchte die Steighöhe des Schwefelkohlenstoffs in Kapillaren bei hohen Drucken und Temperaturen, um durch ihr Verschwinden den kritischen Zustand zu ermitteln. Die Oberfläche des Meniskus verschwand schon bei tieferer Temperatur als der kritischen, wenn gleichzeitig indifferente Gase (H_2, N_2) unter hohem Druck zugegen waren (vgl. S. 211).

Die Zähigkeit η des flüssigen Schwefelkohlenstoffs in dyn/cm ist nach Thorpe und Rodger[1023]):

bei	0°	10°	20°	30°	40°
$\eta =$	0,004295	0,00396	0,00367	0,00342	0,00319

Für Schwefelkohlenstoffdampf von 0° ist nach Puluj[1020])

$$\eta = 0{,}0000924.$$

Die Zähigkeit von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und Benzol bei 25° wurde von Linebarger[1024]) bestimmt.

Die Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = \frac{1}{V_1} \frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ für CS_2 innerhalb großer Druckintervalle ermittelte Amagat[1025]).

Druckgrenz. (Atm.)	1—500	500—1000	1000—1500	1500—2000	2000—2500	2500—3000
$\beta_{0°} \cdot 10^6$	66	53	43	37	33	29
$\beta_{49,15°} \cdot 10^6$	—	—	51	44	38	—

Schwefelkohlenstoff zeichnet sich durch sein hohes Brechungsvermögen für Licht aus. Von anderen Flüssigkeiten übertreffen ihn nur Methylenjodid, Bromnaphthalin und Phenylsenföl. Vermöge dieser Eigenschaft würde er ein ideales Material für Prismen in optischen Instrumenten darstellen. Ein solches Prisma würde $^7/_8$ der Dispersion von 6 Flintglasprismen zeigen und das Spektrum würde vier- bis achtmal heller erscheinen[1026]). Seiner praktischen Anwendung steht jedoch die starke Temperaturempfindlichkeit und die Zersetzlichkeit im Licht unter Gelbfärbung im Wege.

Die Dispersion ist in geringem Maße anomal. Bei 217 $\mu\mu$ läßt sich ein Streifen metallischer Reflexion berechnen, der mit der Beobachtung übereinstimmt. Er ist selbst in verdünnten alkoholischen Lösungen sichtbar (Martens[1027])). Im sichtbaren Teil des Spektrums findet keine merkliche Absorption statt, dagegen läßt sich im Ultrarot aus den Beobachtungen von Rubens ein zweiter Streifen metallischer Reflexion berechnen. Die Brechungsexponenten sind für die verschiedenen Spektralgebiete die folgenden:

Wellenlänge	$n_{0°}$	$n_{20°}$	Bem.
1998 $\mu\mu$	—	1,5840	Ultrarot (Rubens[1028]))
777	—	1,6072	
589,31 (D)	1,64362	1,62761	Sichtbares Licht-Spektrum (Flatow[1029]))
533,85	1,65508	1,63877	
480,01	1,67131	1,65466	
441,59	1,68850	1,67135	
394,41	1,71989	1,70180	
361,19	1,75719	1,73806	Ultraviolett (Flatow)
267,61	2,12324	2,08823	

Die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs ändern sich stärker mit der Temperatur als die irgendeiner anderen Substanz. Für die Natrium-

linie nimmt n bei 10^0 um 0,000801 pro Grad ab, während die entsprechende Abnahme für Wasser 0,0000409 beträgt[1029].

Durch Lösen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff wird der Brechungsexponent bedeutend erhöht, so beträgt z. B. die Zunahme für n_D bei 20^0 für eine Phosphorlösung von 20 Proz: 0,05950[1030].

Der Brechungsexponent der Schwefelkohlenstoffdämpfe bei 0^0 gegen den leeren Raum ist sehr hoch.

$$n_{(D)} = 1{,}001457$$ [1031].

Schwefelkohlenstoff ist in hervorragendem Maße befähigt, die Ebene des polarisierten Lichtes in einem magnetischen Felde zu drehen. Der Wert der Verdetschen Konstante, d. h. des Drehungswinkels nach Durchstrahlung von 1 cm Schichtdicke in einem Felde von der Stärke 1 ist: $\omega^D_{18^0} = 0{,}042$ Winkelminuten[1032].

Die relative Drehung in den einzelnen Spektralgebieten, bezogen auf ω^E, beträgt

	C	D	E	F	G
$\frac{\omega^\lambda_{25}}{\omega^E_{25}} =$	0,592	0,768	1	1,234	1,704 [1033]

Die molekulare Rotation $m^D_{t(CS_2)}$ (bezogen auf $m^D_{tHO_2} = 1$) beträgt:

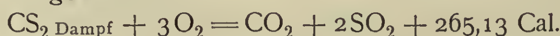
bei	0	10	20	30	40^0
$m^D_{t(CS_2)}$	10,837	10,779	10,718	10,660	10,599 [1034]

Die Dieletrizitätskonstante D für Schwefelkohlenstoff beträgt bei 17^0 und $\lambda = 73$ cm, D = 2,64 (Drude[1035]). Er absorbiert nicht elektrische Wellen[1036] und besitzt einen hohen spezifischen Widerstand von $1{,}2 \cdot 10^{12}$ [1037].

Einige Metalle (Silber, Aluminium, Eisen) laden sich in Schwefelkohlenstoff auf; hierbei entstehen Funken in der Flüssigkeit[1038].

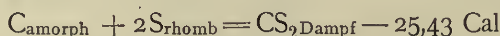
Schwefelkohlenstoff ist eine endothermische Verbindung. Die thermischen Konstanten sind nach J. Thomsen[1039] folgende:

Verbrennungswärme:

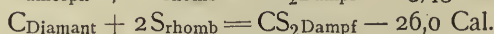


$$CS_{2\,Dampf} + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2 + 265{,}13 \text{ Cal.}$$

Bildungswärme:



$$C_{amorph} + 2\,S_{rhomb} = CS_{2\,Dampf} - 25{,}43 \text{ Cal}$$



$$C_{Diamant} + 2\,S_{rhomb} = CS_{2\,Dampf} - 26{,}0 \text{ Cal.}$$

Die Bildungswärme für flüssigen Schwefelkohlenstoff unterscheidet sich von obigen Zahlen um die Kondensationswärme + 6,4 Cal.

Berthelot[1040] bestimmte die Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe und erhielt 253,3 Cal. Bei der Berechnung der Werte für die Bildungswärmen ist der Bildung von SO_3 neben SO_2 Rechnung getragen.

Schwefelkohlenstoff ist hervorragend befähigt, Fette und Harze zu lösen. Hierauf (Extraktion von Pflanzenfetten und Ölen) beruht ein Teil seiner ausgedehnten Verwendung in der Technik. Außerdem löst er eine große Anzahl anderer organischer Substanzen: Kampfer, Kautschuk usw. und die elementaren Stoffe Jod, Schwefel und Phosphor. Zu Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode ist CS_2 verwendbar. Schwefelkohlenstoff ist imstande, ähnlich dem Kohlendioxyd, auch oberhalb der kritischen Temperatur Jod, Brom[1041], Schwefel und Selen[1006] zu lösen. Die Beobachtung der Absorp-

tionsspektren von Jod und Brom in gasförmigem Schwefelkohlenstoff bei 300⁰ (Kr.T. = 274⁰) lehrt, daß die Elemente nicht dampfförmig, sondern in gelöstem Zustand im Gasraum vorhanden sind. Kautschuk, Schwefel, Jod usw., welche von Schwefelkohlenstoff gelöst werden, sind ihrerseits imstande, ihn bis zu einem bestimmten Grade zu absorbieren[1042]).

Schwefelkohlenstoff mischt sich mit einigen Flüssigkeiten in allen Verhältnissen, mit anderen ist die gegenseitige Löslichkeit nur beschränkt, kann aber, wie z. B. beim Methylalkohol, von einer bestimmten Temperatur, der kritischen Lösungstemperatur an, in unbegrenzte Mischbarkeit übergehen. Zu der ersten Klasse von Körpern gehören Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform[1043—1047]). (Für letzteres ermittelten Bussy und Buignet[1048]) eine starke Wärmeabsorption bei Vermischen gleicher Teile $CHCl_3$ und CS_2, unter gleichzeitiger Volumzunahme.) Zu der zweiten Klasse von Flüssigkeiten gehört wäßriger Äthylalkohol[1049]), dessen Löslichkeit für CS_2 vom Alkoholgehalt abhängig ist, und Methylalkohol, der jedoch oberhalb der kritischen Lösungstemperatur 40,5⁰ in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff[1050]) mischbar wird.

Die Lösung in Wasser verhält sich ähnlich wie eine Gaslösung. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab[1051]).

t	0	10	20*)	30	40	49
$CS_{2\,\text{Lösung}}$ in 100 ccm	0,204	0,194	0,179	0,155	0,111	0,014

Beim Siedepunkt des Wassers ist die Löslichkeit praktisch gleich Null, so daß Schwefelkohlenstoff in siedendem Wasser schon im Anfang vollständig überdestilliert. Die wäßrige Lösung ist etwas zersetzlich. Es ist möglich, daß beim Verdunsten von Schwefelkohlenstoff in feuchter Luft[1052, 1054]) oder bei der Vereinigung von CS_2 mit H_2O bei niederer Temperatur und hohem Druck sich ein leicht zersetzliches Schwefelkohlenstoffhydrat $CS_2 \cdot H_2O$ bildet[1055]).

Chemische Eigenschaften. Eine Reihe chemischer Umwandlungen ist durch die Lage des Dissoziationsgleichgewichts des Schwefelkohlenstoffs bedingt, das bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig auf seiten der Zerfallsprodukte liegt. So vermag er explosionsartig in Schwefel und Kohle zu zerfallen, wenn der Dampf durch Knallquecksilber oder durch eine Verbindung, die aus Kaliumnatriumlegierung mit Schwefelkohlenstoff dargestellt ist, gezündet wird[1056]); die Explosion pflanzt sich jedoch nach dem Versuche von Dixon nicht durch den Dampf fort[1057]). Beim Durchleiten des Dampfes durch heiße Röhren findet gleichfalls eine Zersetzung statt, die jedoch nicht vollständig ist, da sich das Gleichgewicht der Reaktion $CS_2 \rightleftarrows C + S_2$ bei höherer Temperatur zugunsten des Schwefelkohlenstoffs verschiebt. Gleichzeitig bildet sich etwas Kohlenstoffsesquisulfid C_2S_3 [1058—1061]).

Diese Dissoziation wurde quantitativ von Koref nach einer Durchströmungsmethode gemessen und durch das Nernstsche Wärmetheorem geprüft. Die Reaktionswärme bei hohen Temperaturen kann aus der Reaktionswärme bei gewöhnlicher Temperatur (S. 214) und aus dem Unterschied der Energien von festem und dampfförmigem Schwefel berechnet werden, der aus Versuchen von Preuner mit Schwefelwasserstoff (siehe diesen) bekannt ist. Die Gleichgewichtsbedingung nimmt dann die Form an:

---

*) Bei 22⁰ enthält die Schwefelkohlenstoffschicht 0,76 Proz. Wasser[1052]).

$$\log \frac{[S_2]}{[CS_2]} = -\frac{8000}{4,571\,T} - 0,2\,.$$

In der folgenden Tabelle sind die Volumprozente des gebildeten Schwefelkohlenstoffs mit den beobachteten und berechneten absoluten Temperaturen zusammengestellt (Nernst[1057a]).

100 x	T (beob.)	T (ber.)
1,15	900	1000
1,9	1000	1150
3,2	1100	1350

Bei dem Zerfall scheint eine intermediäre Bildung eines dem Kohlenoxyd entsprechenden Kohlenstoffsulfürs CS, welche früher angenommen wurde[1062]), nach späteren Untersuchungen nicht stattzufinden. Bei Gegenwart von Schwermetallen ist der Zerfall des Schwefelkohlenstoffs ein weitgehender; es bilden sich die entsprechenden Sulfide unter gleichzeitiger Abscheidung von graphitartiger Kohle[1063]). Die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffdampfs durch den elektrischen Kohlebogen ist wohl hauptsächlich auf thermische Wirkungen zurückzuführen (der Bogen erscheint in einer CS_2-Atmosphäre besonders glänzend[1064])), denn starke elektrische Funken sind nicht imstande, einen Zerfall zu veranlassen[1058, 1065, 1066]).

Unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen wird Schwefelkohlenstoff zersetzt[1067, 1067a]). Auch durch intensive Bestrahlung wird flüssiger Schwefelkohlenstoff teilweise in Schwefel und ein schwefelärmeres Kohlenstoffsulfid übergeführt. Die Lösung färbt sich dabei gelblich[1068]). CS_2 wird unter dem Einfluß des Lichtes reaktionsfähiger. So wird es durch Luftsauerstoff leicht oxydiert[1069]) und geht bei Gegenwart von Wasser in Ameisensäure über[1070]).

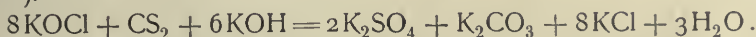
Noch leichter als in die freien Elemente zerfällt der Schwefelkohlenstoff beim gleichzeitigen Ablauf anderer Reaktionen. Es ist hier in erster Linie seine Oxydation und Verbrennung zu besprechen. Mit dem leichten Zerfall ist die niedrige Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs verknüpft, welche bei 232° liegt[1057]). Da sie niedriger ist als diejenige aller anderer entflammbaren Körper, so ist beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff besondere Vorsicht zu üben. Er verbrennt dabei mit hellblauer Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd: $CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$. Die Flamme ist besonders bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff und Stickstoffoxydul sehr reich an ultravioletten Strahlen, welche nach Wulf zu photochemischen und photoelektrischen Wirkungen ausgenützt werden können[1071]). Die Strahlung der CS_2-Flamme ist lediglich der Chemilumineszenz bei der Oxydation zuzuschreiben, sie hat ein kontinuierliches Spektrum[1072]) und zeigt deutlich photographische Wirkung*). Diese ist jedoch nach Pringsheim[1074]), der die Flammentemperatur (bei Verbrennung in Luft) auf weniger als 150° angibt (Papier wird nicht gebräunt), nicht auf Temperaturstrahlung zurückzuführen. Schon bei 230° (unterhalb der Entflammungstemperatur) strahlt ein Gemisch von CS_2-Dampf und Luft ein weißliches Lumineszenzlicht aus[1057, 1074a]). Schwefelkohlenstoffdampf gibt mit Luft und Sauerstoff explosive Gemische (Dixon[882])). Die unterste Grenze der Entflammbarkeit liegt bei einem Gehalt von 0,063 g CS_2 in 1 l

*) Das Spektrum der Schwefelkohlenstoffflamme bei Gegenwart von Wasserstoff zeigt keine Kohlenwasserstoffbanden[1073]).

Luft[1075]). Die Fortpflanzung der Explosion ist am schnellsten, wenn gerade die zur Verbrennung nötige Menge Sauerstoff zugegen ist[1057, 1075a]). Bei Überschuß an Schwefelkohlenstoff scheidet sich Schwefel ab, bei Mangel bilden sich Dämpfe von SO_3[1076]). Die langsame Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs unter dem Einfluß des Lichtes[1069]) führt zur Bildung von CO_2, CO und einem polymeren Kohlenoxysulfid. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit bilden sich hochmolekulare, organische, schwefelhaltige Substanzen[1077]).

Nicht nur durch freien Sauerstoff, sondern auch durch Oxydationsmittel bei niederer, und durch fast alle sauerstoffhaltigen Substanzen bei höherer Temperatur wird der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs teilweise oder vollständig durch Sauerstoff ersetzt.

Chlorkalk und Hypochlorite führen sie in Carbonat und Schwefelsäure über[1078]).



$$8\,KOCl + CS_2 + 6\,KOH = 2\,K_2SO_4 + K_2CO_3 + 8\,KCl + 3\,H_2O.$$

Kaliumpermanganat[1079]), Brom und Wasser, rauchende Salpetersäure und Jodsäure oxydieren Schwefelkohlenstoff, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Mit Stickstoffdioxyd verbrennt CS_2[1080]). Mit Schwefelsäureanhydrid entsteht Kohlenoxysulfid



$$CS_2 + SO_3 = COS + SO_2$$ [1081]).

Die Zersetzung durch Wasser und wäßrige Alkalien unter Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beginnt bei 150°[1082]). Es entsteht jedoch dabei gleichzeitig COS, erst bei 400—450° ist die Reaktion vollständig[1083]).



$$CS_2 + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2S.$$

Beim Erhitzen mit Barytwasser in einer Stickstoffatmosphäre entsteht Bariumcarbonat und -sulfhydrat

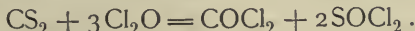


$$CS_2 + 2\,Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O.$$

Mit Luft geht das Sulfhydrat in Sulfat über[1084]).

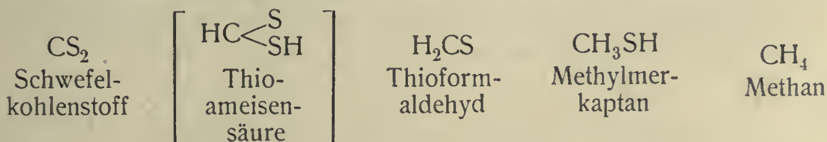
Auch die Metalloxyde geben bei höherer Temperatur bei Gegenwart von CS_2 gern ihren Sauerstoff ab und gehen dabei in Sulfide über. Schwefelkohlenstoff ist daher als ein sehr guter Schwefelübertrager zu betrachten[1085]).

Aus CS_2 und Unterchlorigsäureanhydrid entsteht Sulfurylchlorid und Phosgen[1086]).



$$CS_2 + 3\,Cl_2O = COCl_2 + 2\,SOCl_2.$$

Der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs kann durch Wasserstoff in verschiedener Weise ersetzt werden. Es bilden sich dann den entsprechenden Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen (S. 119) analoge Substanzen:



Das erste Reduktionsprodukt, die Thioameisensäure, konnte noch nicht isoliert werden, das zweite, der Thioformaldehyd, entsteht durch Reduktion des Schwefelkohlenstoffs mit naszierendem Wasserstoff[1087]). Er polymerisiert sich sofort zum Trithioformaldehyd. Dem Methylalkohol entspricht das Methylmerkaptan, welches jedoch noch nicht direkt aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden konnte. Das Produkt der vollständigen Reduktion, das Methan, dagegen wird mittels Jodwasserstoff und Jodphos-

phonium aus CS_2 gebildet[1088, 1089]. Auch durch Phosphorwasserstoff und Kupfer, durch Wasser und Eisen kann Methan aus Schwefelkohlenwasserstoff entstehen[1090].

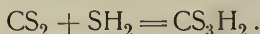
Ebenso wie Wasserstoff kann Chlor allmählich den gesamten Schwefel des Schwefelkohlenstoffs ersetzen. Es werden dabei Zwischenstufen durchlaufen, welche sich nach Klason[1091] isolieren lassen.

CS_2	$CSCl_2$	CCl_3SCl	CCl_4
Schwefelkohlenstoff	Thiophosgen	Perchlormethylmerkaptan	Tetrachlorkohlenstoff.

Thiophosgen entsteht bei der direkten Chlorierung[1092] und bei Verwendung von Jodtrichlorid als Chlorüberträger[1093] neben Tetrachlorkohlenstoff. Außerdem kann dabei Perchlormethylmerkaptan sich bilden[1094]. Letzteres geht bei Gegenwart von Wasser in das Trichlormethylsulfurylchlorid CCl_3SO_2Cl über. Bei der vollständigen Chlorierung mit und ohne Überträger entsteht in der Hauptsache Tetrachlorkohlenstoff[1095—1098] neben etwas Perchloräthylen C_2Cl_4[1099, 1100] (vgl. S. 113).

Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Brom scheint weniger glatt zu verlaufen als die mit Chlor. Bei Gegenwart von Antimon und Jod als Bromüberträger, ebenso unter Einwirkung der Bestrahlung entsteht Tetrabromkohlenstoff[1101, 1102]. Mit Aluminiumbromid und Brom entstehen unbeständige komplexe Verbindungen $AlBr_3 \cdot Br_4 \cdot CS_2$ und $2\,AlBr_3 \cdot Br_4 \cdot CS_2$, welche mit Wasser in Brom-Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukte CS_2Br_4 und $C_2S_3Br_6$ übergehen[1103].

Die Analogie zwischen den beiden Verbindungen CO_2 und CS_2 zeigt sich u. a. in der Fähigkeit des Schwefelkohlenstoffs, mit Schwefelwasserstoff eine säureartige Verbindung, die Thiokohlensäure, zu bilden, welche sich in ihrem Verhalten der Kohlensäure ähnlich erweist:



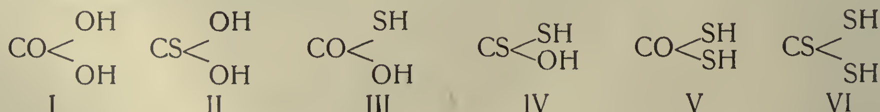
$$CS_2 + SH_2 = CS_3H_2\,.$$

Im Gegensatz zur Kohlensäure ist sie jedoch aus ihren Salzen, welche sich aus Schwefelkohlenstoff und den Metallsulfiden bilden, durch Säuren frei abzuscheiden. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit, welche sich langsam in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt. Thiocarbonate, welche sich durch den geringen Kohlensäuregehalt der Luft langsam unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff zersetzen, finden als Schutzmittel gegen die Reblaus Verwendung.



$$CS_3K_2 + CO_2 + H_2O = CO_3K_2 + CS_2 + H_2S\,.$$

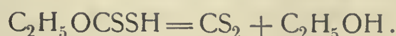
Es sind noch andere schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure mit einem geringeren Schwefelgehalt als die Thiokohlensäure denkbar:



$$\underset{\text{I}}{CO{<}^{OH}_{OH}} \qquad \underset{\text{II}}{CS{<}^{OH}_{OH}} \qquad \underset{\text{III}}{CO{<}^{SH}_{OH}} \qquad \underset{\text{IV}}{CS{<}^{SH}_{OH}} \qquad \underset{\text{V}}{CO{<}^{SH}_{SH}} \qquad \underset{\text{VI}}{CS{<}^{SH}_{SH}}$$

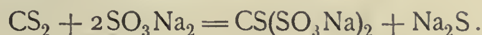
Wenn man für die Sulfhydridgruppe SH die Bezeichnung „Thiol", und für die Thioketongruppe C=S „Thion" benutzt, so ist Säure II als Thionkohlensäure, III als Thiol-, IV als Thion-Thiol- und V als Dithiolkohlensäure zu bezeichnen. Sie sind in Form ihrer Salze und ihrer Alkylester bekannt. Die freien Säuren sind unbeständig und zerfallen

leicht. Thiolkohlensäure liefert dabei Kohlenoxysulfid[1104]). Beim Verseifen der Ester mit Alkali spalten sich je nach der Konstitution der Säure Alkohol oder Merkaptan ab. Die von der Säure IV sich ableitende Estersäure C_2H_5OCSSH ist als Xanthogensäure bekannt. Ihr Alkalisalz bildet sich aus Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali. Die freie Säure zerfällt schon bei 24⁰ schnell in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.



$$C_2H_5OCSSH = CS_2 + C_2H_5OH .$$

Es ist von Interesse, daß ein Derivat der Tetrathioorthokohlensäure $C(SH)_4$ existenzfähig ist. Durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff, von Thiophosgen und von Perchlormethylmerkaptan mit Natriumsulfit ensteht das Natriumsalz der Thiolmethantrisulfosäure, welche als Oxydationsprodukt der Orthothiokohlensäure aufzufassen ist[1105]).



$$CS_2 + 2SO_3Na_2 = CS(SO_3Na)_2 + Na_2S .$$



$$CS(SO_3Na)_2 + SO_3Na_2 = NaSC(SO_3Na)_3 .$$

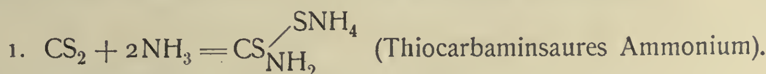
Eine Reihe von schwefelhaltigen Derivaten des Kohlenstoffs sind als Abkömmlinge des Schwefelkohlenstoffs oder der geschwefelten Kohlensäuren zu betrachten. Es gehört hierzu eine Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen: Thioharnstoff, Thiocyansäure, Thiocarbaminsäure u. a. m. Sie werden zum Teil an anderer Stelle beschrieben. Eine größere Anzahl von Substanzen, die aus Schwefelkohlenstoff entstehen, gehören der organischen Chemie an. Es sei hier nur auf die Additionsprodukte mit tertiären Aminen[1106]) und Phosphinen verwiesen.

Analyse. Triäthylphosphin bildet mit Schwefelkohlenstoff eine feste rote Verbindung $CS{-}P(C_2H_5)_3$[1107]). Diese Reaktion wird zum Nachweis

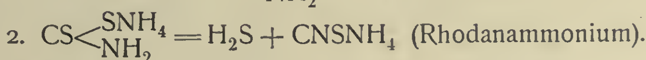


und zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs benutzt[1108]). Andere Methoden zur Erkennung sehr kleiner Mengen sind die Bildung einer weißen Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Phenylhydrazin[1109]), welche bei Gegenwart von organischen Flüssigkeiten anwendbar ist, und die Entstehung von Sulfocarbonaten in Lösungen von Erdalkalihydraten[1110]).

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs führt man ihn durch Einleiten in alkoholisches Kali zunächst in Xanthogenat über, welches entweder mit $^1/_{10}$ n. $CuSO_4$-Lösung direkt titriert[1111]) oder mit titrierter Permanganatlösung in Schwefelsäure oxydiert wird[1112]). Eine dritte maßanalytische Methode beruht auf einer Titration mit ammoniakalischer Zinklösung. Die Reaktionen, auf denen sie beruht, seien hier nur angegeben:



1. $CS_2 + 2NH_3 = CS\begin{matrix}\diagup SNH_4 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ (Thiocarbaminsaures Ammonium).



2. $CS\begin{matrix}SNH_4 \\ NH_2\end{matrix} = H_2S + CNSNH_4$ (Rhodanammonium).



3. $H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$.

1 Atom Zink entspricht 1 Mol CS_2[1113]).

Gewichtsanalytische Methoden beruhen auf der Bestimmung des Schwefels als Schwefelsilber nach Überführung des Schwefelkohlenstoffs in Phenylthioharnstoff[1114]) und auf der Wägung des Bariumsulfats, welches bei der oben erwähnten Zersetzung mit Barytwasser bei Gegenwart von Sauerstoff

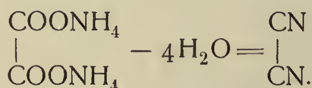
entsteht[1084]). Gasanalytisch ist Schwefelkohlenstoffdampf durch Absorption in triäthylphosphinhaltigen Gemischen (1 Triäthylphosphin, 3 Pyridin, 10 Nitrobenzol[1114, 1108])) und durch Explosion mit überschüssigem Sauerstoff zu bestimmen[1115]).

Die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs ist eine ausgedehnte. Man benutzt ihn als Lösungsmittel, zum Vulkanisieren des Kautschuks, als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Rhodanammonium und einer größeren Anzahl schwefelhaltiger organischer Präparate und Farbstoffe. Seine Anwendung als Schutzmittel gegen die Reblaus wurde schon besprochen.

Cyan, C_2N_2. Kohlenstoff und Stickstoff können sich in äquimolekularem Verhältnis zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, die nach ihrer Dampfdichte das Molekulargewicht 52 hat, und danach die Formel C_2N_2 besitzt. Ihre Konstitution konnte durch ihr chemisches Verhalten aufgeklärt werden, Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht die Verbindung in eine organische Verbindung, das Äthylendiamin, über, welches die Konstitution $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ besitzt, in der also die beiden Kohlenstoffatome direkt miteinander verbunden sind.

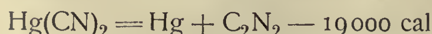
Es ist daraus zu schließen, daß in der Muttersubstanz, dem Cyan, schon dieselbe Bindung vorhanden ist. Zu demselben Schluß führen eine Reihe von anderen Umsetzungen, z. B. die Verseifung, die zur Oxalsäure COOH—COOH führt. Intermediär wird dabei Oxamid $CONH_2—CONH_2$ gebildet. In allen diesen Verbindungen sind stets zwei Kohlenstoffatome miteinander verknüpft, so daß dem Cyan selbst die Konstitutionsformel NC—CN zukommt. Cyan ist eine Verbindung, die aus ihren Elementen unter sehr starker Wärmeabsorption entsteht. Man kann ihre direkte Bildung demnach höchstens bei sehr hohen Temperaturen erwarten. So glaubte Morren[1116]) die Bildung beim Übergang des elektrischen Stromes zwischen Kohlespitzen in einer Stickstoffatmosphäre zu beobachten. Es gelang jedoch nur, das Cyan spektroskopisch durch seine äußerst charakteristischen Banden, welche jeder in Luft brennende Kohlebogen emittiert, nachzuweisen. Zu einem chemischen Nachweis waren die Mengen zu gering[1117]). Wie später ausgeführt wird, müßten bei der Temperatur des elektrischen Kohlebogens ca. 50 Proz. des Stickstoffs an Kohle gebunden als Cyan beständig sein. Von v. Wartenberg[1118]) wurden die Gründe für die mangelnde Übereinstimmung mit dem Versuch angegeben. (Vgl. auch Berthelot[1118a]).)

Wenn man dem Ammoniumoxalat 4 Moleküle Wasser durch Phosphorsäureanhydrid entzieht, so entsteht Cyan, das man als Dinitril auffassen kann (S 227).



$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN. \end{matrix}$$

Zur Darstellung des Cyans glüht man feinzerriebenes Quecksilbercyanid und fängt das entweichende Gas über Quecksilber auf. Der Vorgang ist durch die Reaktionsgleichung



$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2 - 19000 \text{ cal}$$

darzustellen. Er wurde von Thomsen[1119]) thermochemisch untersucht. Da er mit einer großen negativen Wärmetönung verläuft, kann die Dissoziation nur durch starke Erhitzung erreicht werden. Ein Teil der zur Zersetzung notwendigen Energie wird jedoch dadurch dem System zugefügt, daß das

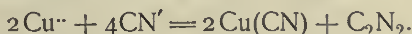
entstehende Cyan sich teilweise zu dem polymeren Paracyan $(CN)_6$ polymerisiert, ein Vorgang, der mit einer positiven Wärmetönung verbunden ist. Die Bildung von Cyan aus Quecksilbercyanid findet schon bei sehr geringer Erwärmung statt, wenn man diesem in feiner Verteilung Sublimat hinzufügt. Der Vorgang führt jetzt nicht zur Abscheidung von metallischem Quecksilber, sondern von Calomel



$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = C_2N_2 + Hg_2Cl_2 + 440 \text{ cal.}$$

Es ist dies eine mit Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion, deren Geschwindigkeit durch geringe Erwärmung erhöht wird.

Auf nassem Wege erhält man Cyan aus Kaliumcyanid, nach Jacquemin[1120]), indem man zunächst eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Teil KCN in eine Lösung von 2 Teilen Kupfervitriol in 4 Teilen Wasser gießt. Die Reaktion findet anfangs unter Erwärmung von selbst statt, muß aber durch Wärmezufuhr von außen zu Ende geführt werden.



$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,CN' = 2\,Cu(CN) + C_2N_2.$$

Das Kupfercyanür wird abfiltrirt und mit einer Eisenchloridlösung (spez. Gew. = 1,26) in geringem Überschuß erhitzt.



$$2\,Cu(CN) + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl^{\cdot} = C_2N_2 + 2\,CuCl + 2\,Fe^{\cdot\cdot}.$$

Man kann so das ganze Cyan gewinnen. Zur Reinigung des Cyans von Cyanwasserstoff läßt man es über mit Silberlösung befeuchtete Watte streichen (Wallis).

Physikalische Eigenschaften. Cyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Seine Dichte wurde von Gay-Lussac zu 1,8064 und von Thomsen zu 1,80395 bestimmt, während man aus dem Molekulargewicht 1,7993 berechnet. 1 Liter des Gases wiegt also unter Normalbedingungen 2;3261 g.

Wie später beim Cyanion näher ausgeführt wird, ähnelt dieses in gewisser Weise den Halogenionen. Analog wie die Halogenmolekeln nun aus zwei Halogenatomen bestehen, kann man sich auch das Cyan aus zwei verbundenen Cyanradikalen —CN entstanden denken („Dicyan"). Eine Dissoziation bei erhöhter Temperatur findet jedoch nicht statt, wie V. Meyer und Goldschmidt[1121]) feststellten, indem sie die Dichte bis zu 800° untersuchten und keine Veränderung derselben beobachteten (D. bei 800° = 1,81, Luft = 1). Erst bei 1200° zersetzt sich das Gas unter Kohleabscheidung und Stickstoffentwicklung.

Die Kompressibilität des Cyangases wurde von Regnault[1122]) bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 1 und 2 Atmosphären gemessen. Das Verhältnis $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$ ist danach 1,00634. Die relativ bedeutende Abweichung von den Gasgesetzen steht mit der hohen kritischen Temperatur des Gases im Zusammenhang.

Verflüssigung. Kühlt man Cyan bei Atmosphärendruck auf —20,7° ab oder komprimiert man es bei 15° auf 3,3 Atmosphären, so verdichtet es sich zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit.

Ihre Dampftension wurde von Faraday, Bunsen[1123]) Chappuis und Rivière[1124]) bestimmt. Letztere fanden bei

t =	—20,7	0	+5	+10	+15°
p =	1,0	2,37	2,83	3,38	4,04 Atm.

Faraday[1125]) beobachtete bis zu höheren Temperaturen und erhielt bei

t =	—17,8	—12,2	—6,7	10,0	23,3	39,4⁰
p =	1,25	1,35	1,89	3,23	4,79	7,5 Atm.

Die Dichte des flüssigen Cyans ist nach Faraday bei 17,2⁰ 0,866.

Die kritischen Daten wurden von Dewar[1126]) ermittelt: Krit. Temp.: 124⁰, Krit. Druck: 61,7 Atm. Daraus berechnen sich die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung: a = 0,01446 und b = 0,0029.

Die „chemische Konstante" des Cyans ist von v. Wartenberg[1118]) aus diesen Daten zu 3,4 berechnet worden.

Erstarrungspunkt. Beim Abkühlen unterhalb —35⁰ erstarrt das flüssige Cyan zu einer farblosen strahlig kristallinen Masse, deren Schmelzpunkt nach Faraday bei —34,4⁰ liegt. Die Dampfdruckkurve des verflüssigten Gases bis zum Tripelpunkt und die Schmelzkurve ist nicht genau bekannt. Die Dampfdruckkurve des festen Cyans liegt jedoch bedeutend höher als die Tensionen der zweiten festen Modifikation, des Paracyans, welches beim starken Erhitzen von Quecksilbercyanid entsteht und ein Polymeres des einfachen gasförmigen Körpers ist (502⁰: p = 5,4 cm; 640⁰: p = 131 cm). Es liegt hier das Beispiel eines monotrop dimorphen Körpers vor; die Verhältnisse sind ähnlich wie beim gelben und roten Phosphor. Bei allen Temperaturen ist sowohl flüssiges als festes Cyan instabil gegen Paracyan. Daß die Umwandlung sehr langsam geschieht, unterhalb 350⁰ sogar unmerklich ist, hat seinen Grund in dem Unterschied der Molekulargröße beider Formen und in der charakteristischen Trägheit bei der molekularen Umwandlung kohlenstoffhaltiger Substanzen. Eine Umwandlung des Paracyans in die gewöhnliche flüssige Form ist natürlich nicht möglich, da der Umwandlungspunkt, wenn überhaupt vorhanden, oberhalb der kritischen Temperatur (124⁰) liegen müßte.

Thermische Daten. Die spezifische Wärme des Cyans wurde nicht bestimmt. Die Verdampfungswärme wurde von Chappuis[1127]) zu 5360 cal pro Mol und 103 cal pro g bei 0⁰ aus den Dampfdruckbestimmungen berechnet. Die molekulare Verbrennungswärme des Cyans bei seinem Übergang in Kohlendioxyd und Stickstoff wurde von Berthelot[1128]) zu 262,5 und von Thomsen[1129]) zu 259,6 Cal bestimmt. Die Wärmetönung bei der Bildung von Cyan aus Graphit und Stickstoff ist danach —73000 und —70000 cal. Nur der Graphit kommt hier in Betracht, da er bei den extrem hohen Temperaturen, wo eine direkte Bildung des Cyans aus den Elementen überhaupt denkbar ist, die allein stabile Kohlenstoffmodifikation darstellt.

Der Brechungsexponent des Cyangases wurde von Ketteler[1130]) für die rote Li-Linie zu 1,000780, für die Na-Linie zu 1,000784 und für die Tl-Linie zu 1,000789 bestimmt. Mascart[1131]) und Chappuis und Rivière[1132]) fanden für die D-Linie einen etwas höheren Wert, und zwar bei 0⁰ 1,000822. Von den letzteren wurde auch die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von Druck und Temperatur festgestellt, für welche eine Interpolationsformel

$$(n - 1) = ap(1 + bp)$$

berechnet wurde.

Die Werte von a und b sind bei verschiedenen Temperaturen:

t =	0⁰	25⁰	35⁰
a =	0,001049	0,000971	0,000946
b =	0,0459	0,0312	0,0263

p = Druck in mm Hg. Danach berechnet sich bei 0⁰

bei	1	2	3	4 Atm. Druck
n =	1,00082	1,00170	1,00262	1,00362

Für verflüssigtes Cyan wurde der Brechungsexponent für die D-Linie bei 18° von Bleekrode[1133]) zu 1,327 gefunden. Aus den Dichten und Brechungsexponenten für das Gas und die Flüssigkeit berechnet sich nach der Formel auf S. 71 die Molekularrefraktion 12,12 und 12,18.

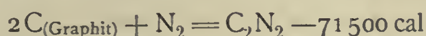
Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Cyans wurde von Schlundt[1134]) bei 22° zu 2,52 gefunden. Dieser kleine Wert steht im Einklang mit der geringen Fähigkeit des flüssigen Cyans als Lösungs- und Ionisierungsmittel zu dienen. Das reine Cyan hat nach Centnerszwer[1135]) eine äußerst geringe Leitfähigkeit, die kleiner als $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ ist und auch durch Zusatz von gelösten Substanzen nicht erheblich vermehrt wird.

Flüssiges Cyan ist ein schlechtes Lösungsmittel. Nur $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $AsBr_3$, $SnBr_4$, Pikrinsäure, Tribromessigsäure, Chinolin, Acetonitril, Triphenylmethan, Benzil und die quartären Ammoniumbasen werden von ihm in deutlicher Weise aufgenommen (Centnerszwer).

Löslichkeit. Wasser nimmt ungefähr das $4^1/_2$fache seines Volumens bei gewöhnlicher Temperatur auf, Alkohol 2,3 und Äther 5 Volumina. Die Lösungen sind sehr unbeständig und färben sich beim Aufbewahren dunkel unter Abscheidung brauner Flocken von Azulmsäure. Außerdem findet eine partielle Verseifung in den wäßrigen Lösungen zu Oxalsäure, Oxaminsäure und ihren Ammoniaksalzen, sowie zu Oxamid statt. Gleichzeitig entstehen andere C- und N-haltige Substanzen, wie Blausäure, Harnstoff und Ammoniumcarbonat, welche nur ein C-Atom enthalten.

Nach Amagat[1136]) vereinigt sich Cyan, besonders unter erhöhtem Druck, langsam mit Quecksilber. Die Bildung des Quecksilbercyanids aus dem Metall und Cyan erfolgt unter Entwicklung von 19000 cal. Holzkohle absorbiert das Gas in großen Mengen, und zwar nimmt die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur langsam ab. So absorbiert nach Hunter[1137]) ein Volum Holzkohle bei 0° und Atmosphärendruck 113,7 und bei 70° 88,2 Volumina Cyangas.

Chemische Eigenschaften. Die Gleichgewichtsbedingungen für Cyan und seine Komponenten wurde von v. Wartenberg[1138]) vom Standpunkt des Nernstschen Wärmetheorems untersucht. Wenn man von der Bildungsgleichung



$$2\,C_{(Graphit)} + N_2 = C_2N_2 - 71\,500 \text{ cal}$$

ausgeht, so erhält die Nernstsche Gleichung folgende Gestalt:

$$\log \frac{(N_2)}{(C_2N_2)} = \frac{15650}{T} - 0{,}001\,T - 0{,}8\,.$$

Das zweite Glied der rechten Seite trägt dem bedeutenden Unterschied der Molekularwärmen der reagierenden Gase Rechnung, das dritte ist die Differenz der chemischen Konstanten.

Danach müßte bei der Lichtbogentemperatur eine sehr beträchtliche Menge Stickstoff, ca. 50 Proz., in Cyan übergegangen sein. Wenn man möglichst wasserstofffreie Kohlen verwendet, z. B. Acheson-Graphit, so erscheint das Cyanspektrum äußerst intensiv und um den Bogen sieht man eine gelbe große Flamme, welche ein kontinuierliches Spektrum aussendet. Diese ist

wahrscheinlich brennendes Cyan, sie enthält glühende Kohleteilchen, an denen das gebildete Gas zerfällt. Wenn die Kohlen, wie in den meisten Fällen, Wasserstoff enthalten, so vereinigt sich dieser mit dem Cyan zu Cyanwasserstoff. Hierbei und auch, wenn der Kohlebogen in der Luft brennt, emittiert nur der Kern die Cyanbanden, während der Mantel frei davon ist (Lenard[1138]). Im letzten Falle verbrennt das Gas im äußeren Teil der Flamme, im ersteren geht es fast quantitativ in Blausäure über, wie aus der Gleichgewichtsbedingung für das Cyan — Wasserstoff — Cyanwasserstoffgleichgewicht hervorgeht. Bei diesem Vorgang werden 11000 cal frei:



$$C_2N_2 + H_2 = 2\,HCN + 11\,000 \text{ cal.}$$

Die Nernstsche Gleichung erhält die Form

$$\log \frac{(C_2N_2)(H_2)}{(HCN)^2} = -\frac{2410}{T} - 3{,}25,$$

wenn man für die chemische Konstante des Cyanwasserstoffs den Wert 4,425 annimmt. Hieraus geht hervor, daß bei allen Temperaturen das Gleichgewicht völlig zugunsten des Cyanwasserstoffs liegt. Aus diesen Gründen kann das Cyan für gewöhnlich im Kohlebogen nicht beständig sein.

Wie schon erwähnt, geht das Cyan in eine zweite feste Modifikation, das Paracyan, über. Seine Molekulargröße ist unbekannt. Die Eigenschaften wurden besonders von Troost und Hautefeuille[1139] untersucht. Sie stellten es dar, indem sie Quecksilbercyanid zunächst längere Zeit in einem geschlossenen Rohr auf 400° erhitzten. Dabei wandelt sich das zuerst entweichende gasförmige Cyan langsam in fein verteiltes Paracyan um, und wenn man dann bei 440° einen langsamen Strom von Cyangas darüber leitet, so wird auch dieses in Berührung mit dem schon gebildeten Produkt in Paracyan umgewandelt. Die Geschwindigkeit nimmt, wie zu erwarten, mit steigendem Druck des Gases zu. Auf nassem Wege stellte Hittorf[1140] Paracyan dar, indem er Cyankaliumlösungen elektrolysierte. An der Anode scheidet sich dann die Substanz unter Temperaturerhöhung ab. Sie ist schwarz und im zerriebenen Zustand dunkelbraun. Paracyan und Cyan sind monotrop. Ihre Dämpfe sind also identisch. Es geht dies besonders daraus hervor, daß der Dampf des Paracyans sich beim Abkühlen direkt zu dem gewöhnlichen flüssigen Cyan kondensieren kann, welches gemäß der Ostwaldschen Stufenregel als unbeständige Form zuerst gebildet wird. Bei hohen Temperaturen, besonders bei Gegenwart von schon gebildetem Paracyan, welches als heterogener Katalysator dient, geht das Cyangas direkt in dieses über (Darstellungsmethode). Der eigene, d. h. der $(CN)_x$-Dampfdruck des Paracyans, ebenso wie seine Schmelzkurve, sind nicht zu bestimmen, da der Dampf sofort in Cyan dissoziiert, und die Schmelze wahrscheinlich nur unter sehr großen Drucken beständig ist. Außerdem würde bei den hierzu nötigen Temperaturen, weit über 600°, eine weitgehende Zersetzung der Verbindung stattfinden. Die von Troost und Hautefeuille gefundenen Dampfdrucke sind demnach Dissoziationsdrucke. Sie ergaben sich folgendermaßen:

t =	502	559	575	599	629	640°
p =	54	123	129	275	868	1310 mm Hg.

Aus den drei höchsten Werten, den einzigen, die wahrscheinlich Gleichgewichtszuständen entsprechen, berechnet sich nach der van't Hoffschen Isochore ca. 50000 cal für die Bildungswärme von 52 g festem Paracyan aus

Cyan. Die Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen beträgt etwa —10000 cal.

Paracyan löst sich weder in Wasser noch in Alkohol. Es zeigt viele Reaktionen des Cyans, nur finden sie viel langsamer statt. Mit Wasserstoff bildet sich erst bei hoher Temperatur Blausäure. Die Konstitution des Paracyans ist unbekannt. Die versuchten Beweise für einen Sechsring sind nicht überzeugend[1141, 1142]). Bei der chemischen Reaktion des Paracyans ist wahrscheinlich nur das bei gewöhnlicher Temperatur unter einem sehr kleinen Gleichgewichtsdruck stehende Cyan wirksam. Es finden dadurch die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten ihre Erklärung.

Die Bildungswärme sowohl des Cyans als auch des Paracyans aus den Elementen ist negativ. Die thermodynamischen Gleichungen lassen darauf schließen, daß beide in bezug auf das System Kohlenstoff, Stickstoff instabil sind. Es liegen hier analoge Verhältnisse, wie beim Acetylen und Benzol gegenüber dem System Kohlenstoff, Wasserstoff vor (vgl. S. 96 ff.). Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Geschwindigkeit des Zersetzungsvorgangs nur klein. Beim Durchleiten des Cyans durch glühende Röhren, beim andauernden Überspringen von Induktionsfunken und durch den elektrischen Flammenbogen findet allmählich die völlige Zerlegung in Kohlenstoff und Stickstoff statt (Schützenberger[1143]), Berthelot[1144])). Intermediär entstehen dabei Substanzen, die mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff als Cyan enthalten. Nach Berthelot explodiert Cyangas durch Knallquecksilber unter Abscheidung von Kohlenstoff als Ruß und etwas Graphit.

Cyangas verbrennt in Luft mit pfirsichblütenfarbiger Flamme, die von einem bläulichen Saum umgeben ist. Nach Smithells[1145]) findet die Verbrennung in der inneren roten Flamme zu Kohlenoxyd, in der äußeren blauen zu Kohlensäure statt. Es gelang, die beiden Teile der Flamme zu trennen (Methode s. Flamme S. 108), so daß die rote Flamme, welche der Reaktion

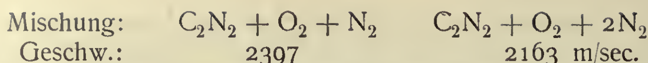


$$C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$$

entspricht, allein studiert werden konnte. Es stellte sich dabei heraus, daß die Kohlenoxydflamme nicht mehr weiter brennt, wenn man der Verbrennungsluft allmählich alle Feuchtigkeit entzieht. Die Cyanflamme brennt jedoch weiter. Es steht dies mit dem Befunde von Dixon[1146]) in Einklang, welcher fand, daß bei der Verbrennung des Cyans keine Feuchtigkeit nötig ist. Wenn man die Flammentrennung nicht vornimmt, so reicht die bei der Verbrennung des Cyans zu Kohlenoxyd freiwerdende große Wärme aus, die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd auch in absolut trockner Luft zu veranlassen. So ist es auch zu erklären, daß Kohlenoxydknallgas, welches in Abwesenheit von Wasserdampf nicht explosiv ist, durch einen Funken leicht gezündet werden kann, wenn man dem Gasgemisch 10 Proz. Cyangas zufügt (Beketoff[1147])).

Die explosive Verbrennung des Cyans wurde von Dixon[1148]) in Gemeinschaft mit einer Anzahl Mitarbeiter untersucht. Gerade an diesem Beispiel wurden besonders die Gesetze für die Fortpflanzung der Explosion in einem explosiven Gasgemisch studiert (s. Kohlenoxydknallgas S. 185 ff.). Es stellte sich heraus, daß Feuchtigkeit die Geschwindigkeit der Explosion nur wenig beeinflußt. Interessant ist der Einfluß inerter Gase auf die Geschwindigkeit der Explosionswelle.

Mischung:	$C_2N_2 + O_2$	$C_2N_2 + 2O_2$	$C_2N_2 + 3O_2$
Geschw.:	2728	2321	2110 m/sec.



Mischung:	$C_2N_2 + O_2 + N_2$	$C_2N_2 + O_2 + 2N_2$
Geschw.:	2397	2163 m/sec.

Es geht daraus hervor, daß Sauerstoffüberschuß die Geschwindigkeit ebenso beeinflußt wie ein inertes Gas. Die Flammenerscheinung in den von Dixon benutzten Rohren ist eine verschiedene, wenn die Verbrennung nur bis zum Kohlenoxd, oder wenn sie bis zum Kohlendioxyd fortschreitet. Im ersten Fall ist sie kurz und intensiv, im zweiten lang und schwächer. Dixon erklärt dies so, daß in jedem Fall an der Stirn der Explosion die Verbrennung nur bis zum Kohlenoxyd geht, da bei der hohen Temperatur Kohlendioxyd praktisch vollständig zerfallen ist. Erst nach Beginn der Abkühlung bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff Kohlendioxyd, wodurch die lange Flammenerscheinung in diesem Falle entsteht. Aus der Geschwindigkeit der von dem Rohrende in das verbrannte Gasgemisch hineinreflektierten Welle läßt sich nach den Gesetzen für die Schallgeschwindigkeit die Temperatur berechnen. Sie wurde zu 3330^0 gefunden, während Le Chatelier aus thermischen Daten 3672^0 ermittelt hat.

Cyan vereinigt sich mit Fluor nach Moissan[1149]) bei gewöhnlicher Temperatur mit weißer Flamme. Unterhalb —23^0 findet die Vereinigung erst nach Einleiten der Reaktion an einer Stelle durch Zündung statt.

Mit Chlor verbindet es sich in trocknem Zustand nicht, selbst nicht unter dem Einfluß starker Belichtung. Feucht bilden sich feste und flüssige Produkte (Serullas[1150])).

Mit Wasserstoff geht Cyan in Cyanwasserstoff über (s. diesen).

Mit den Alkalimetallen vereinigt sich Cyangas unter Lichterscheinung zu den entsprechenden Cyaniden, mit Zink langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100^0. Außerdem können durch direkte Vereinigung die Cyanide des Cd, Cu, Pb, Hg und Ag entstehen (Berthelot[1151])).

Auf rotglühendes Magnesium wirkt Cyangas nach Eidmann[1152]) unter Bildung von Magnesiumnitrid und -carbid ein.

Die Reaktionen des Cyans in wäßrigen Lösungen sind in den meisten Fällen mit einer mehr oder weniger vollständigen Verseifung der Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen oder deren Derivaten verknüpft. Die Umsetzungen mit reinem Wasser sind schon erwähnt. Durch wäßrige Säuren wird Oxalsäure und Oxamid gebildet, bei Gegenwart von Alkohol entstehen die Oxalester. Verdünnte Jodwasserstoffsäure wirkt in demselben Sinne, beim Behandeln mit konzentrierter Säure findet eine Reduktion statt, die bis zur Bildung von Äthan C_2H_6 oder von Aminoessigsäure (Glykokoll) führen kann (Emmerling[1153])).

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird Cyan, besonders bei Gegenwart einer Spur Alkali, in Oxamid übergeführt[1154]). Mit Hydroxylamin entsteht nach E. Fischer eine weiße Verbindung, vermutlich das Oxalamidoxim $C_2H_6N_4O_2$, mit Ammoniak in verdünnter Lösung wesentlich Oxamid, in konzentrierter Lösung bei Abwesenheit von Wasser Derivate der Azulmsäure.

Gegen Alkalilaugen und Carbonate verhält sich Cyangas in ähnlicher Weise wie die Halogene, indem es in Salze der Cyanate übergeht, welche den Hypochloriten entsprechen (s. Cyansäure).

Physiologische Eigenschaften. Cyan ist ein sehr heftiges Gift, dessen Wirksamkeit eine ähnliche, aber weniger intensive ist, wie die der Cyanwasserstoffsäure. Tiere, die dem Einfluß des Gases ausgesetzt waren, bleiben nach dem Entfernen aus der Cyanatmosphäre gelähmt. Die Atem-

zentren scheinen durch das Gift beeinflußt zu werden. Das Blut wird nach Behandeln mit Cyan sowohl im Körper als in vitro dunkel und methämoglobinhaltig. Die roten Blutkörperchen werden dabei verändert und zerstört.

Bestimmung. Qualitativ kann man das Cyangas an seinen Eigenschaften, dem stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, der Zersetzung in Kohlenstoff und Stickstoff durch den elektrischen Funken und durch die charakteristische Flamme erkennen. Letztere Reaktion ist bei Verwendung des Spektroskops durch das Auftreten der sehr deutlichen Banden im Blau und Violett sehr empfindlich.

Die quantitative Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ist nur unter den Bedingungen der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen möglich. Bei Explosionsanalysen erhält man ungenaue Zahlen.

Ein sehr empfindlicher Nachweis wurde von Kunz-Krause[1156]) angegeben, der das zu untersuchende Gasgemenge durch eine Mischung von 2 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung mit 18 ccm Alkohol und 5 ccm 15 proz. wäßriger Kalilauge leitete. Bei Anwesenheit von Cyan tritt eine tief purpurrote, dann braune Färbung auf, welche von der Bildung der Isopurpursäure herrührt. Bei größeren Mengen Cyan scheidet sich das Kaliumsalz als purpurrotes Öl ab.

Von Wallis[1117]) wurde eine Methode angegeben, um kleine Mengen Cyan neben Cyanwasserstoffsäure zu bestimmen.

Cyanwasserstoff, HCN. Cyanwasserstoff ist eine Verbindung von äquimolekularen Teilen Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, welche nach ihrer Analyse und Dampfdichte die Formel CNH hat. Die Konstitution dieser Verbindung kann entweder die eines Nitrils der Ameisensäure sein, d. h. der Wasserstoff ist direkt mit dem Kohlenstoff verbunden: $H - C \equiv N$ oder eines Imids des Kohlenoxyds. In letzterem Falle ist der Wasserstoff mit dem Stickstoffatom verbunden und der Kohlenstoff tritt in der Verbindung zweiwertig auf: $H - N = C$. Es ist nur eine Form des Cyanwasserstoffs bekannt, während seine Derivate, besonders die Ester, in den beiden verschiedenen Formen zu existieren vermögen. Dieselben unterscheiden sich durch ihr Verhalten bei der Verseifung. Während die Ester der ersten Form, die Nitrile, $R - C \equiv N$ durch Verseifung in Säuren mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen wie der Ausgangskörper RCOOH übergehen, entstehen aus den Derivaten der anderen Form, welche man Isonitrile nennt, durch dieselbe Behandlung Ameisensäure und primäre Amine, welche das ursprünglich im Molekül vorhandene Radikal R enthalten. Ein so verschiedenes Verhalten bei der Verseifung ist bei der Cyanwasserstoffsäure selbst nicht zu erwarten, da beide Formen bei dieser Behandlung in Ammoniak und Ameisensäure übergehen müssen (Wade[1157])). Da jedoch die direkten Abkömmlinge der Cyanwasserstoffsäure, die Cyanide, durch Behandeln mit Halogenalkylen sowohl in der einen wie in der anderen Richtung reagieren können, so muß man annehmen, daß die Muttersubstanz tautomer ist, d. h. daß das Wasserstoffatom darin nicht fest an eine Stellung gebunden ist und zwischen der Nitrilform und der Isonitrilform schwingt. Nef[1158]) und seine Anhänger schließen aus einer Reihe von chemischen Analogien der Blausäure mit andern Verbindungen, in denen das Kohlenstoffatom mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zweiwertig auftritt, daß sie selbst auch stets diese Konstitution hat (vgl. S. 37). Wade folgert aus den physikalischen Eigenschaften der Nitrile und des verflüssigten Cyanwasserstoffs, welche in mancher Hinsicht einander

ähnlich sind, die Nitrilformel des letzteren. So findet sich die außerordentlich hohe Dielektrizitätskonstante 95 des flüssigen Cyanwasserstoffs bei den niedrigen Nitrilen und besonders bei dem zwei Cyanradikale enthaltenden Äthylendinitril wieder (DC = 65). Während Silbercyanid von Isonitrilen gelöst wird, findet dies bei den Nitrilen und dem flüssigen Cyanwasserstoff nicht statt. Die beste Erklärung für das Verhalten des Cyanwasserstoffs scheint die Annahme der Tautomerie zu bieten. Diese findet sich auch bei den Metallcyaniden wieder, weil die einzelnen Salze bei der Reaktion mit organischen Verbindungen nach beiden Richtungen hin reagieren können. So liefert Silbercyanid mit Halogenalkylen Isonitrile, mit Säurechloriden dagegen Nitrilderivate (Wade). Kaliumcyanid gibt mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur reines Acetonitril, mit Dimethylsulfat entstehen bei tiefer Temperatur 25 Proz. Isonitril (Kaufler und Pomeranz[1159]). Die Verschiedenheit des Verlaufs der Reaktion ist demnach auch von äußeren Umständen, z. B. der Temperatur und von der Natur des anderen reagierenden Bestandteils abhängig (vgl. Chattaway und Wadmore[1160]), Marsh[1161]), Löb[1162]) und Hantzsch[1163])).

Vorkommen. Cyanwasserstoff findet sich in Verbindung mit Zuckern als Glykoside und auch in freiem Zustand in Pflanzen vor. In der ersten Form ist es in dem Glykosid Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$, das in den bitteren Mandeln in erheblicher Menge vorhanden ist, an Glucose und Benzaldehyd gebunden enthalten. Durch Aufspaltung mit Säuren bei erhöhter Temperatur oder durch ein spezifisches Ferment, das Emulsin, kann man das Amygdalin in seine Bestandteile spalten

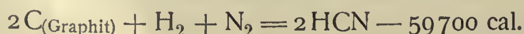


$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = HCN + C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6.$$

Frei kommt der Cyanwasserstoff nur selten vor, doch fand Greshoff[1164]) in den Blättern des javanischen Baumes Pangium edule einen Gehalt von 0,34 Proz. HCN. Die Gesamtmenge in einem Baum entspricht dann ca. 350 g. Auch Tiere vermögen, wie dies Weber[1165]) an gewissen Fontaria-Arten nachwies, aus Drüsen geringe Mengen Blausäure zu sezernieren.

Cyanwasserstoff bildet sich sehr häufig aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen bei hoher Temperatur. Die Bildung wird durch die Gegenwart von solchen Stoffen begünstigt, welche mit dem aus Kohlenstoff und Stickstoff bei hohen Temperaturen entstehenden Cyanrest unter Abnahme der freien Energie eine Verbindung eingehen, welche beständiger als das Cyan ist (vgl. „Cyan"). So erfolgt die Bildung von Cyanverbindungen leicht, wenn man Metalle, die mit dem Cyanrest unter Bildung der sehr beständigen Cyanide reagieren, hinzufügt. Am energischsten in dieser Hinsicht reagiert metallisches Kalium. Diese Reaktion wird deshalb als sehr empfindlicher Nachweis für Stickstoff in organischen Substanzen verwendet. Die zu prüfende Substanz wird mit dem Metall kurze Zeit geglüht. Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht Cyanid, welches nach Überführung in die Ferrocyanverbindung äußerst scharf durch die Berlinerblau-Reaktion nachzuweisen ist.

Die Synthese des Cyanwasserstoffs direkt aus den Elementen wurde zuerst von Dewar[1166]) bewirkt, indem er durch röhrenförmige Kohlen Wasserstoff und Luft in den elektrischen Flammenbogen einführte. Die Reaktion verläuft unter negativer Wärmetönung. Sie wurde quantitativ von v. Wartenberg[1118]) untersucht. Aus Graphit erfolgt die Bildung nach folgender Gleichung:



$$2C_{(Graphit)} + H_2 + N_2 = 2HCN - 59700 \text{ cal.}$$

Es ist zu erwarten, daß die Ausbeute an Cyanwasserstoff mit steigender Temperatur zunimmt. Um die Nernstsche Gleichgewichtsbedingung aufzustellen, benötigt man die Kenntnis der chemischen Konstante des Cyanwasserstoffs, welche man nicht aus den Dampfdrucken berechnen kann, da die kritischen Daten für dieses Gas noch unbekannt sind. Man kommt in gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man die Konstante sehr hoch annimmt, was mit dem stark assoziierenden Charakter der flüssigen Cyanwasserstoffsäure nach den Nernstschen Überlegungen in Einklang steht. Die Gleichgewichtsformel lautet dann:

$$\log \frac{(N_2)(H_2)}{(HCN)^2} = \frac{13060}{T} - 4{,}05.$$

Mit dieser Formel sind die Gleichgewichtskonzentrationen in Übereinstimmung, die beim Vorüberleiten von Stickstoff und Wasserstoff an elektrisch geglühten Kohlestäben erhalten wurden. Die Bestimmungen wurden mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit ausgeführt und auf die Geschwindigkeit o extrapoliert.

T abs.	Proz. gef.	Proz. ber.
1908°	1,95	1,96
2025°	3,1	3,04
2148°	4,7	4,56

Bei der Lichtbogentemperatur von T = ca. 3500° müßten ca. 40 Proz. HCN neben Stickstoff und Wasserstoff beständig sein, während die höchste von Wallis[1167]) beim langsamen Vorbeiströmen des Gasgemisches an einem Lichtbogen erreichte Ausbeute 33,6 Proz. HCN betrug.

Indem man den Wasserstoff schon gebunden an Stickstoff oder Kohlenstoff in das System einführt, kann man die Synthese des Cyanwasserstoffs in mannigfaltiger Weise modifizieren. So geht z. B. Ammoniak beim Überleiten über glühende Kohlen in Cyanwasserstoff über. Die quantitativ durchgeführten Versuche von Bergmann[1167]) ergaben, daß bei ca. 1300° abs. fast 90 Proz. des angewandten Ammoniaks in HCN umgewandelt werden, daß die Ausbeute zwischen 1000 und 1300° mit der Temperatur und durch Verdünnung der Gase mit Wasserstoff steigt. Die theoretische Deutung dieser Reaktion geht aus folgenden Betrachtungen hervor. Die der Reaktion entsprechende Gleichung ist:



$$C + NH_3 = HCN + H_2 - 39500 \text{ cal}$$ [1168]).

Wenn man für die chemische Konstante des Cyanwasserstoffs den Wert 4,425 in die Nernstsche Gleichgewichtsbedingung einsetzt, so nimmt sie folgende Form an:

$$\log \frac{(NH_3)}{(H_2)(HCN)} = \frac{8650}{T} - 1{,}75 \log T - 3{,}32.$$

Aus dieser geht hervor, daß die Ausbeute an Cyanwasserstoff mit wachsender Temperatur steigt, und daß sie bei 1300° schon praktisch quantitativ ist.

Diese Betrachtungen sind allerdings nur unter der Bedingung anzuwenden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks in seine Komponenten klein ist, was hier der Fall zu sein scheint, wie die Bergmannschen Versuche lehren. Der Zusatz von Wasserstoff, der nach der Gleichgewichts-

bedingung eigentlich die Ausbeute an Cyanwasserstoff verkleinern sollte, wirkt hier in dem Sinne günstig, daß er als einfaches Verdünnungsmittel die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks verringert.

Interessant ist die Modifikation dieser Reaktion nach einem Patent von Roeder und Grünwald[1168]), wonach NH_3 mit Stickoxydul über rotglühende Kohlen geleitet wird. In diesem Fall ist es nicht nötig, mit der Temperatur so hoch zu gehen, da ein Teil der für die Cyanwasserstoffbildung notwendigen Energie durch die unter Freiwerden von Energie stattfindende Stickoxydulzersetzung und Wasserbildung geliefert wird:



$$2NH_3 + N_2O + 4C = 4HCN + H_2O - 58000 \text{ cal.}$$

In diesem Fall lautet die Nernstsche Gleichgewichtsbedingung:

$$\log \frac{(NH_3)^2 (N_2O)}{(HCN)^4 (H_2O)} = \frac{12700}{T} - 3{,}5 \log T - 11{,}5$$

Schon bei $t =$ ca. 30^0 C wird die Konstante etwa 1, d. h. die Bildung von Cyanwasserstoff wird beträchtlich, bei $t = 450^0$ ist sie praktisch quantitativ. In Anbetracht der Tatsache, daß man in diesen Fällen mit einem Stoffe, dem Ammoniak, rechnen muß, der im Zerfallen begriffen ist, ist diese Herabsetzung der Temperatur technisch von Wert.

Hoyermann[1169]) beobachtete, daß, wenn man Acetylen mit Ammoniak durch den Kohlebogen leitet, Cyanwasserstoff gebildet werden kann. Das Acetylen kann auch durch Benzoldampf ersetzt werden. Wie die Betrachtung der Reaktionsgleichung



$$C_2H_2 + 2NH_3 = 2HCN + 3H_2 - 33000 \text{ cal}$$

und der Gleichgewichtsbedingung

$$\log \frac{(C_2H_2)(NH_3)^2}{(CNH)^2 (H_2)^3} = \frac{7200}{T} - 3{,}5 \log T - 5{,}6,$$

lehrt, ist die Flammenbogentemperatur für diese Reaktion äußerst ungünstig, da die Zerfallsgeschwindigkeit des Acetylens und des Ammoniaks sehr groß ist. Schon bei ca. 300^0 C müßte sich bei Anwesenheit eines geeigneten Katalysators praktisch alles Acetylen in Cyanwasserstoffsäure umwandeln. Mixter[1170]), Berthelot[1171]) und Gruszkiewicz[1172]) fanden, daß beim Überschlagen von Funken in einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff kein Kohlenstoff abgeschieden wird. Es bildet sich etwas Cyanwasserstoff. Mixter[1170]) konnte das Gas bei der Explosion eines Acetylen-Stickstoff-Gemisches in der Bombe sicher nachweisen. Die Reaktionsgleichung und Gleichgewichtsbedingung sind:



$$C_2H_2 + N_2 = 2\,CNH - 9400 \text{ cal}$$

$$\log \frac{(N_2)(C_2H_2)}{(HCN)^2} = \frac{2060}{T} + 0{,}001\,T - 3{,}05 \text{ (v. Wartenberg).}$$

v. Wartenberg beobachtete in seinen Versuchen über das Cyanwasserstoffgleichgewicht die gleichzeitig auftretende Acetylenmenge in Übereinstimmung mit der nach dieser Formel berechneten. Die Hoyermannsche Synthese scheint auf dieser Reaktion zu beruhen.

Gruszkiewicz beschrieb eine Cyanwasserstoffsynthese, bei welcher er einen Funkenstrom in eine Atmosphäre von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff überschlagen ließ (Wassergas).

Der Funkenstrom wirkt in diesem Falle wahrscheinlich nur als Katalysator für die Einstellung des Gleichgewichts, das bei relativ niedriger Temperatur

besonders günstig für den Cyanwasserstoff liegt; und bewirkt die Vereinigung, die unter günstigen Verhältnissen 0,4 Proz. betrug.

Schließlich sei noch die Synthese von Cyanwasserstoff aus Methan und Stickstoff durch die stille elektrische Entladung, die Figuier[1173]) und Gow[1174]) angeben, und die aus Chloroform und Ammoniak von Heinz[1175]) erwähnt. Gow läßt „Naturgas" (95 Proz. CH_4) mit Stickstoff oder Luft an einem Kohlebogen vorbeiströmen und erhält, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, beim einmaligen Vorbeileiten Ausbeuten von 5 Proz. Cyanwasserstoff. Die Reaktionsgleichung und Gleichgewichtsbedingung lauten:



$$2\,CH_4 + N_2 = 2\,HCN + 3\,H_2 - 103{,}5 \text{ cal}$$

$$\log \frac{(CH_4)^2(N_2)}{(HCN)^2(H_2)^3} = \frac{22\,700}{T} - 3{,}5 \log T - 8{,}85.$$

Das Gleichgewicht verschiebt sich danach mit steigender Temperatur stark nach der Cyanwasserstoffseite. Bei 1000° C bildet sich schon fast quantitativ Blausäure. Wenn diese Ausbeuten nicht erreicht werden, so liegt dies daran, daß gleichzeitig ein Zerfall des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff eintritt.

Die hier mitgeteilten Überschlagsrechnungen sind unter der Bedingung durchgeführt, daß die angenommenen Gleichgewichte sich für kurze Zeit einstellen. Wenn sie sich auch quantitativ nur in den Fällen realisieren lassen werden, wo eine anderweitige Zersetzung der einzelnen Reaktionsteilnehmer nicht oder nur äußerst langsam stattfindet, so zeigen sie doch, daß das Nernstsche Theorem geeignet ist, sich leicht über die möglichen Ausbeuten bei technischen Prozessen zu informieren.

Die für die Darstellung der Cyanwasserstoffsäure im reinen Zustand wichtigste Bildungsweise ist die Zersetzung der Cyanide durch Säuren. Die üblichste Darstellung ist die Behandlung von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure



$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 = 6\,HCN + K_2Fe_2(CN)_6 + 3\,K_2SO_4.$$

3 Teile grob gepulvertes gelbes Blutlaugensalz werden in einem Kolben, der über einer geeigneten Heizvorrichtung steht, mit einem Gemenge aus 2 Teilen konz. Schwefelsäure und 4—6 Teilen Wasser übergossen und durch einen Kühler mit einer Vorlage so verbunden, daß das abwärts gebogene Kühlrohr unterhalb der Wasseroberfläche endet. Man destilliert lebhaft, bis der Kolben einzutrocknen beginnt. Wenn man die Dämpfe in ein mit gesättigter Chlorcalciumlösung gefülltes, gut gekühltes Gefäß leitet, scheidet sich die wasserfreie Blausäure über der Lösung schwimmend ab.

Bei Verwendung von Cyankalium findet die Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur statt. Man kann ein unreines Rohprodukt verwenden. Um direkt wasserfreie Blausäure aus Cyaniden zu erhalten, darf man nicht konz. Schwefelsäure verwenden, da sich in diesem Fall quantitativ Kohlenoxyd bildet. Dagegen gelingt dies, wenn man Schwefelwasserstoff durch Röhren leitet, die mit Cyansilber oder Cyanquecksilber gefüllt sind. Da der Fortgang der Reaktion an der Farbenänderung zu beobachten ist, so kann man es vermeiden, daß Schwefelwasserstoff sich dem Cyanwasserstoff beimischt.

Nach Wade und Panting[1176]) erhält man direkt nahezu wasserfreie Blausäure, indem man eine gut gekühlte Mischung gleicher Volumina von H_2SO_4 und Wasser auf festes 98 proz. Cyankali tropfen läßt.

Physikalische Eigenschaften. Cyanwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare farblose Flüssigkeit von betäubendem bittermandelartigem Geruch und außerordentlicher Giftigkeit. Die Dichte wurde von Gay-Lussac[1177]) bei 18° zu 0,6969 und bei 7° zu 0,7058 bestimmt. Daraus berechnet sich nach Centnerszwer[1178]) für 0° der Wert 0,7115. Die Kenntnis der physikalischen Konstanten des Cyanwasserstoffs ist vermutlich wegen der großen Gefahr für den Experimentator beim Arbeiten mit dieser Substanz nur sehr unvollständig. So existiert weder eine vollständige Dampfdruckkurve, noch sind die kritischen Daten bekannt. Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck liegt nach Gay-Lussac bei + 26,5°, aber auch schon bei 4,5° beträgt der Dampfdruck ca. eine halbe Atmosphäre. Die Dampfdichte bei hohen Temperaturen: 0,947, bezogen auf Luft, resp. 13,69, bezogen auf Wasserstoff, stimmt mit der Formel HCN überein. Bei — 15° erstarrt der Cyanwasserstoff nach Gay-Lussac zu einer weißen faserigen Masse. Von Tammann[1179]) wurde die Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Druck bis zu sehr hohen Drucken hinauf ermittelt. Die Kurve verläuft ähnlich wie für andere untersuchte Substanzen so, daß sie im Anfang eine Gerade ist und sich bei großen Drucken zu der P-Achse hin krümmt. Die berechnete maximale Schmelztemperatur beträgt bei 7400 kg/qcm + 81°. Die gefundenen Werte sind:

p kg/qcm	t	p kg/qcm	t
0	— 13,4°	2500	+ 30,4°
500	— 2,88°	3000	+ 37,4°
1000	+ 7,18°	3500	+ 43,9°
1500	+ 15,4°	4000	+ 50,1°
2000	+ 23,2°		

Die Verdampfungswärme ist entsprechend der Polymerisation sehr groß, nämlich nach Berthelot[1180]) und Thomsen[1181]) 5700 cal Mol resp. 210,7 cal/g. Die Siedepunktserhöhungskonstante ist danach 8,5° für 1 Mol gelöster Stoffe in 100 g HCN. Die Verdampfung der Flüssigkeit findet schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst rapide statt, so daß ein Tropfen an einem Glasstab erstarrt. Die Verbrennungs- und Bildungswärme der Verbindung wurde von Berthelot[1182]) und Thomsen[1183]) auf verschiedene Weise bestimmt. Von ersterem wurde die Bildungswärme aus der Zersetzungswärme des Cyanwasserstoffs beim Übergang mit Salzsäure in Chlorammonium und Ameisensäure und aus der Verbrennung in der Bombe abgeleitet. Er fand dabei für gasförmigen HCN — 30500, für flüssigen — 24800 und für gelösten — 24400 cal. Thomsen bestimmte für die Bildungswärme aus Diamant — 30200 cal, während für Graphit der Wert — 29850 angenommen wurde. Der letztere Wert wurde bei den Gleichgewichtsberechnungen benutzt. Die molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist nach Berthelot 159300 und nach Thomsen 158600 cal. Die Lösungswärme in Wasser ist nach Berthelot + 400 cal.

Die „chemische Konstante" wurde von v. Wartenberg[1118]) aus Gleichgewichtsmessungen zu 4,425 bestimmt.

Der Brechungsexponent des flüssigen Cyanwasserstoffs wurde von Bussy und Buignet[1184]) für die D-Linie bei 17° zu 1,263 und von Bleekrode[1185]) bei 19° zu 1,254 ermittelt. Für den gasförmigen HCN ergab sich 1,000451. Unter Berücksichtigung der Dichten berechnet sich daraus die Molekularrefraktion für HCN (gasförmig) zu 6,64 und für HCN (flüssig) zu 6,42.

Die Dielektrizitätskonstante des Cyanwasserstoffs ist höher als die des Wassers. Sie hat nächst derjenigen des Wasserstoffsuperoxyds überhaupt den höchsten Wert von allen bis jetzt untersuchten Substanzen. Schlundt[1186]) fand ca. 95.

Hiermit stimmen die Eigenschaften des Cyanwasserstoffs als Lösungs- und Ionisierungsmittel überein. Sie wurden von Centnerszwer[1178]) sowie von Kahlenberg und Schlundt[1187]) ausführlich untersucht. Letztere bestimmten die Löslichkeit von 150 organischen und anorganischen Substanzen in flüssigem Cyanwasserstoff und beobachteten ihre elektrische Leitfähigkeit. Danach ist diese allerdings bei einer Anzahl Substanzen, besonders Alkalisalzen, ca. 2—3 mal größer als in Wasser, bei anderen aber, z. B. den Säuren, ist die Leitfähigkeit geringer. In letzterem Fall ist jedoch die Möglichkeit einer chemischen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz vorhanden. Die Leitfähigkeit und die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels verändert sich demnach nicht in jedem Falle in gleichem Sinne wie die Dielektrizitätskonstante, vielmehr ist dem gelösten Stoff ebenfalls ein deutlicher Einfluß eigentümlich, der vielleicht in seiner Assoziation mit den Molekeln des Lösungsmittels seinen Grund hat. Zu denjenigen Substanzen, welche in flüssigem Cyanwasserstoff schlechter leiten als in wäßriger Lösung, gehören außer den Säuren Schwefelsäure und Salzsäure auch die organischen Säuren Essigsäure, Cyanessig-, Trichloressig-, Trichlormilchsäure, deren Leitfähigkeit weniger als 2 Proz. von derjenigen ihrer Kaliumsalze beträgt, ferner Silbernitrat, Eisen-, Wismut- und Antimonchlorid. Die Basen Amylamin, Strychnin und Morphin leiten gut. Die spez. Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels ist bei 0^0 bei der reinsten Probe zu $0{,}473 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm gefunden worden. Die Einwirkung starker Säuren auf Metalle und Carbonate wurde in wasserfreiem Cyanwasserstoff untersucht, wobei sich fand, daß Schwefeltrioxyd Magnesium nicht angreift, während dieses Metall ebenso wie Zink von rauchender Schwefelsäure gelöst wird. Eisen, Aluminium und Calciumcarbonat werden jedoch nicht angegriffen[1186]).

Cyanwasserstoff ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Dabei tritt ein Temperaturabfall und eine beträchtliche Volumverminderung ein. Dieselbe wurde von Buissy und Buignet[1184]) gemessen.

Die Existenz von Hydraten in der wäßrigen Lösung ist nicht sicher erwiesen.

Cyanion. Die Lösung des Cyanwasserstoffs in Wasser hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Die Verbindung hat daher den Namen Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure erhalten. Letzterer Name stammt von der Verbindung Berlinerblau, dem Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, aus dem die Säure im Jahre 1782 von Scheele zuerst dargestellt wurde.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine äußerst schwache Säure, wie aus ihrer geringen Leitfähigkeit (Ostwald[1188])) und aus der kleinen Dissoziationskonstante zu ersehen ist. Diese wurde unter anderem von Walker und Cormack[1189]) bestimmt, sie machten die Beobachtung, daß die Leitfähigkeitsmessungen besser mit blanken Elektroden als mit platinierten auszuführen sind. Die folgenden molekularen Leitfähigkeiten Λ sind in rez. Ohm ausgedrückt, die Dissoziationskonstante k ist nach der Ostwaldschen Formel berechnet für 18^0. Nach den Betrachtungen von Walker und Cormack ist die molekulare Leitfähigkeit der Cyanwasserstoffsäure bei unendlich großer Verdünnung 380, woraus sich die Beweglichkeit des Cyanions zu 63,7 ergibt.

v (Liter)	Λ	α Diss.-Grad	k
2	0,0195	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$0,0_8131$
4	0,0279	7,38	133
8	0,0340	8,94	133
16	0,0388	10,19	130
			Mittel: $0,0_8132$

Danach ist die Blausäure die schwächste der anorganischen Säuren. Die Dissoziationskonstante $1,3 \cdot 10^{-9}$ ist ca. 40 mal kleiner als die des Schwefelwasserstoffs und mehr als 200 mal kleiner als die der Kohlensäure. Die Dissoziation einer 0,1 norm. Lösung beträgt 0,011 Proz. Aus dem Hydrolysengrad von KCN berechnet van Laar[1190]) den etwas höheren Wert $3,1 \cdot 10^{-8}$ für k bei 25⁰ in relativ guter Übereinstimmung mit dem von Ostwald aus Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Werte. Morgan[1191]) bestimmte die Konzentration der Cyanionen nach einer indirekten Methode, indem er elektrometrisch das Potential einer Silberelektrode in einer Lösung von Silbercyankalium bei Gegenwart von überschüssigem Cyanion ermittelte. Er erhielt dabei in Übereinstimmung mit dem Wert van Laars den Wert $2,6 \cdot 10^{-8}$, allerdings bei ca. 18^0, während der Wert van Laars sich auf 25^0 bezieht.

Die Dissoziationswärme der Blausäure beträgt nach v. Steinwehr — 11100 cal pro Mol[1192]).

Die geringe Stärke der Blausäure zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Indikatoren. Phenolphtalein wird nicht entfärbt. Auch sonst zeigt die wäßrige Lösung keine saure Reaktion. Die Cyanide der Alkalien sind in ihren Lösungen weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Blausäure wird aus ihnen durch jede andere Säure, also auch Kohlendioxyd, ausgetrieben. Daher kommt es, daß Cyanmetalle in kohlendioxydhaltiger Luft nach Blausäure riechen.

Die Lösungen der Cyanide außer $Hg(CN)_2$ sind weitgehend elektrolytisch dissoziiert. Sie verhalten sich jedoch sonst im allgemeinen ähnlich wie die Haloide. Das Cyanion ähnelt in vieler Hinsicht den Halogenionen, und bildet wie jene mit Silberion eine unlösliche Verbindung, AgCN.

Die Neigung zur Komplexbildung ist bei dem schwachen Cyanion äußerst stark ausgebildet, so vereinigt es sich sehr begierig mit Neutralteilen, wie AgCN, zu dem stärkeren komplexen Anion $Ag(CN)_2'$. Es steht mit dieser Neigung am Ende der Reihe Cl', Br', J', CN'. Cyanion ist imstande, eine Anzahl sehr wichtiger komplexer Verbindungen zu bilden, die bei dem Metall des betreffenden Neutralteils besprochen werden. Es seien hier nur das Ferrocyanion $Fe(CN)_6''''$ und Ferricyanion $Fe(CN)_6'''$ erwähnt[1193]).

Cyanion zeigt einige charakteristische katalytische Wirkungen. So verhindert es z. B. die Reduktion der Jodsäure durch Ameisensäure. Nach der Anschauung von E. v. Meyer[1194]), welche allerdings keine Erklärung ist, wird durch den Zusatz der Blausäure die Jodsäure in einen passiven Zustand versetzt, der auch noch einige Zeit, nachdem die Blausäure abdestilliert ist, anhält. Die Wirkung scheint eine spezifische zu sein, denn die Reduktion der Jodsäure durch Schwefeldioxyd und Jodwasserstoffsäure wird durch diesen Zusatz nicht verhindert. Eine andere Reaktion, die nur vom Cyanion katalysiert wird, ist die Benzoinsynthese nach Zincke[1195]), welche in der Kondensation von zwei Molen Benzaldehyd zu Benzoin besteht. Diese wurde von Stern[1196]) durch quantitative Messungen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, welche dem Quadrat der

Benzaldehydkonzentration proportional ist, auch proportional der Cyanionenkonzentration verläuft. Ein Zusatz von freier nahezu undissoziierter Blausäure ruft keine Beschleunigung hervor. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über cyanhydrinartige Zwischenkörper (Lapworth[1197]).

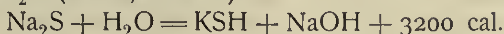
Die bei einigen doppelten Umsetzungen, bei denen Cyanion beteiligt ist, auftretenden Wärmetönungen wurden von Berthelot[1198]) bestimmt. Es wurden stets verdünnte wäßrige Lösungen verwendet:

1. $KCN + HCl$ entwickeln $+ 10700$ cal
2. $KCN + HNO_3$ „ $+ 10700$ „
3. $KCN + CH_3 \cdot COOH$ „ $+ 10300$ „
4. $KCN + C_6H_5OH$ „ $+ 1500$ „
5. $HCN + C_6H_5OR$ „ $- 3700$ „

Die Differenz der beiden Wärmetönungen in 4 und 5 entspricht der Differenz der Neutralisationswärmen beider Säuren: $+ 5200$ cal.

6. $H_2S + 2KCN$ entwickeln $+ 4700$ cal
7. $Na_2S + 2HCN$ „ $+ 3200$ „
8. $Na_2S + HCN$ „ $+ 3100$ „
9. $NaHS + HCN$ „ $+ 0$ „

Die in 7 und 8 beobachteten positiven Wärmetönungen entsprechen dem Übergang der Sulfide in Sulfhydrate, HCN ist also stärker als die zweite Ionisationsstufe von H_2S ($k = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$):



$$Na_2S + H_2O = KSH + NaOH + 3200 \text{ cal.}$$

10. $2B_2O_3 + 2KCN$ entwickeln $+ 14600$ cal.

Die Wärmetönungen bei der Wechselwirkung zwischen den schwachen Säuren: Blausäure und Borsäure und deren Salzen werden durch die bei der Verteilung der Basen zwischen die beiden Säuren eintretenden Säuredissoziationen (bezw. Bildung undissoziierter Säure) bestimmt.

Additionsverbindungen. Mit Chlorwasserstoff bildet Cyanwasserstoff eine Molekularverbindung, wenn man das Gas bei -10^0 in wasserfreie Blausäure einleitet und dann das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 35^0 erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich dann eine in Äther unlösliche Kristallmasse ab, die die Zusammensetzung $CNH \cdot HCl$ hat. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser in Ameisensäure und Ammoniumchlorid. Sie ist teilweise unzersetzt sublimierbar (Gautier[1199]).

Eine andere Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoffverbindung $2HCN \cdot 3HCl$ entsteht nach Claisen und Matthews[1200]), wenn man Chlorwasserstoff in Cyanwasserstoff einleitet, der in trocknem Essigester gelöst ist. Die Verbindung bildet eine feste prismatisch-kristalline Masse, die geruchlos und nahezu ungiftig ist. Mit Wasser zerfällt sie ebenfalls in NH_4Cl und Ameisensäure, mit Alkohol liefert sie esterartige Derivate. Nach den Versuchen von Gattermann und Schnitzspahn[1201]) enthält der Körper nicht mehr den Cyanrest, sondern ist in eine Verbindung übergegangen, die als salzsaures Dichlormethylformamidin aufzufassen ist $(NH = CH - NH - CHCl_2) \cdot HCl$.

Die entsprechende Bromwasserstoffverbindung $2HCN \cdot 3HCl$ ist kristallinisch und oberhalb 100^0 unter Zersetzung flüchtig[1202]).

Eine der Gautierschen Chlorwasserstoffverbindung entsprechende Jodwasserstoffverbindung bildet sich, wenn man beide Komponenten im Gaszustand aufeinander einwirken läßt. Die Verbindung ist kristallinisch und wird durch Wasser wie die andern zersetzt[1199]).

Polymerisation. Cyanwasserstoff ist in reinem Zustand nach den Angaben von Lescoeur und Rigaut[1202]) lange Zeit in unzersetztem Zustand haltbar. Bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien (Wippermann[1203])) oder Spuren von festem Cyankalium[1204]) bräunt er sich schon nach wenigen Stunden und ist nach 9 Tagen in eine feste schwarze Masse verwandelt, aus der sich mit Äther eine in glänzenden farblosen Blättchen kristallisierende Substanz isolieren läßt. Diese Substanz, welche das dreifache Molekulargewicht des Cyanwasserstoffs besitzt, kann auch durch längeres Erhitzen desselben auf 100° oder nach Lange[1204]) durch Sonnenbestrahlung bei Gegenwart von Epichlorhydrin erhalten werden. Der trimolekulare Cyanwasserstoff ist aus Wasser umzukristallisieren, bräunt sich bei ca. 140° unter teilweiser Zersetzung und schmilzt bei 180°. Bei höherer Temperatur verpufft er unter Ausstoßung von Cyanwasserstoff-Dämpfen. Die Löslichkeit beträgt nach Wippermann in Wasser bei 0° 0,55 und bei 100° 9—10 Teile in 100 Teilen Wasser. Er hat wahrscheinlich die Konstitution eines Dinitrils der Aminomalonsäure $NH_2 - CH = (CN)_2$. Es folgt dies aus der Zersetzung der Substanz beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Ammoniak und Aminoessigsäure.

Verbrennung. Gasförmiger Cyanwasserstoff ist an der Luft mit schwach leuchtender, violetter Flamme brennbar. Mit Luft und Sauerstoff bildet er explosive Gemenge. Hierbei können sich Stickstoffoxyde bilden. Beim Überleiten über glühendes Kupferoxyd wird Cyanwasserstoff glatt zu Kohlendioxyd und Stickstoff verbrannt.

Reduktion. Durch Zink und Salzsäure wird Blausäure zu Methylamin reduziert. Dieselbe Reaktion findet bei 140° mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz statt. Bei der Elektrolyse einer Blausäurelösung bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure entsteht Ammoniak.

Einwirkung der Halogene. Im Sonnenlicht wird Cyanwasserstoff durch Chlorgas in Chlorcyan und Chlorwasserstoffsäure übergeführt. In Chloroformlösung bildet sich das polymere Cyanurchlorid. Gasförmiges Chlorcyan bildet sich auch aus Chlor mit feuchtem Cyanwasserstoff oder Blausäurelösungen. Daneben entsteht jedoch außerdem noch Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak, die als gleichzeitige Verseifungsprodukte zu betrachten sind.

Mit Jod setzt sich wäßrige Blausäure zu Jodcyan und Jodwasserstoff um. Die Reaktion ist nach E. v. Meyer[1194]) umkehrbar und verläuft nach dem Reaktionsschema



$$HCN + J_2 \rightleftarrows CNJ + HJ.$$

Durch freien oder gebundenen Sauerstoff gehen Cyanide in Lösung oder in trockenem Zustand in Cyanate, durch Schwefel oder durch Schwefelverbindungen in Rhodanide über (s. diese). Durch Kaliumpermanganat entsteht nach Volhard[1205]) Harnstoff. Die Reaktion ist so aufzufassen, daß zunächst durch Verseifung und Oxydation Ammoniumcyanat entsteht, das sich dann in Carbamid umwandelt.

Mit wäßrigem Wasserstoffsuperoxyd entsteht Oxamid[1206]).

Sehr charakteristisch ist die Reaktion, welche Cyanwasserstoff mit der organischen Carbonylgruppe eingeht. Sie führt zur Bildung von Cyanhydrinen, welche als Nitrile von α-Oxysäuren aufzufassen sind:



$$> CO + HCN = \; > C(CN)(OH).$$

Diese Substanzen haben nach Lapworth[1197]) sehr schwachsauren Charakter und sind teilweise in Wasserstoffion und das Anion $>C(CN)O'$ dissoziiert. Die Reaktion wird in der organischen Chemie vielfach zur Synthese von Carbonsäuren verwendet.

Sehr merkwürdig ist es, daß die Kadaver von Tieren, die mit Blausäure vergiftet sind, länger als ein Jahr äußerlich scheinbar unverändert haltbar sind. Die Blausäure selbst ist jedoch schon nach einigen Monaten nicht mehr als solche in ihnen enthalten, sondern ist vollständig in Ammoniumformiat übergegangen.

Physiologische Wirkung. Blausäure ist eines der heftigsten bekannten Gifte. Etwa $^1/_{100000}$ des Blutgewichtes reicht nach Gréhant[1207]) aus, um einen Hund zu töten. Meerschweinchen sterben nach Aufnahme von 0,001 mg und für Menschen sind im allgemeinen schon 0,05 g tödlich. Es sollen jedoch Ausnahmefälle von Genesung nach Genuß viel größerer Dosen beobachtet worden sein. Die Giftwirkung wurde bei allen Tieren konstatiert, doch zeigen häufig verwandte Arten ziemlich große Unterschiede in ihrer Widerstandsfähigkeit.

Die Symptome der Blausäurevergiftung sind nacheinander konvulsivische Zuckungen und Krämpfe, Empfindungslosigkeit, Aufhören der Atmung und schließlich der Herztätigkeit. Die Erscheinungen folgen sehr schnell aufeinander und können innerhalb weniger Sekunden zum Tode führen. Es gelang Gréhant, die Erscheinungen eingehender zu studieren, indem er den Versuchstieren nicht Blausäure direkt eingab, sondern Amygdalin und Emulsin.

Der Mechanismus der Giftwirkung ist noch unklar. Schoenbein[1208]) hat beobachtet, daß eine weitgehende Analogie zwischen der Wirkung der verschiedenen Gifte auf den Organismus und auf die wasserstoffsuperoxydzersetzenden Eigenschaften der Fermente und Metalle vorhanden ist. Es war nun interessant durch Beobachtungen an den einfacheren Objekten, welche in den organischen und anorganischen Fermenten vorliegen, Schlüsse auf die Giftwirkung der Blausäure im Organismus zu ziehen. Schoenbein glaubte, daß die katalytischen Eigenschaften der Blutkörperchen, welche für die Atmung notwendig sind, durch Blausäure verringert werden. Hiergegen steht aber die Beobachtung Lewins[1209]), daß das Blut von Tieren, die mit Blausäure vergiftet waren, noch die Fähigkeit hatte, H_2O_2 zu zersetzen. Ausführliche Arbeiten über die Einwirkung von Blausäure auf Fermente sind von Bredig[1210]) für die kolloidalen Metalle und von Senter[1211]) an dem wasserstoffsuperoxydzersetzenden Enzym des Blutes, der Hämase, ausgeführt. Um die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte herabzudrücken, ist bei kolloidalem Platin eine $5 \cdot 10^{-8}$ molare und bei der Hämase eine $1 \cdot 10^{-6}$ molare Lösung von Blausäure nötig. Nach den Versuchen von Kastle und Loevenhart[1212]) ist die Wirkung der Blausäure auf Silber ebenfalls die eines starken Giftes, während die katalytische Wirkung von Kupfer und Eisen beschleunigt wird. Nach ihnen beruht die hemmende Wirkung in den meisten Fällen auf der Bildung einer unlöslichen Schicht auf der Oberfläche des Katalysators, welche einer chemischen Verbindung zwischen Katalysator und Gift ihre Entstehung verdankt.

Trotz der Versuche mit den Fermenten ist die wahre Wirkungsweise der Blausäure im Organismus unaufgeklärt. Ein Teil der Blausäure wird von dem Tier durch die Lungen und vielleicht auch durch die Haut unverändert

wieder ausgeschieden. Ein Teil wird in einfacher Weise verändert und erscheint im Harn in Form von Rhodanverbindungen wieder. Das Blut wird gebräunt, die roten Blutkörperchen werden gekörnt und schließlich zerstört. Im Spektrum verschwinden die Oxyhämoglobinstreifen [1213]).

Bestimmung. Sehr kleine Mengen von Cyanwasserstoff lassen sich durch die Berlinerblauprobe nachweisen. Zu diesem Zweck werden die Lösungen, welche das Cyanion enthalten, mit Alkali, Eisenvitriol und etwas Ferrisalz versetzt. Beim Zufügen von Chlorwasserstoffsäure wird Eisenhydroxyd gelöst und Ferriferrocyankalium (Berlinerblau) bleibt bei Gegenwart von Cyanion suspendiert. Bei Gegenwart der komplexen Ferrocyan- und Ferricyanionen, sowie von Rhodanionen läßt sich Cyanion auf dieselbe Weise erkennen, nachdem man zuvor die anderen Ionen entfernt hat. Dazu wird nach Preiß [1214]) zuerst das Ferricyanion zu Ferrocyanion mittels Al reduziert und dieses mit Sublimat in saurer Lösung gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Ausfällen des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions versetzt man das Filtrat mit Alkali, $FeCl_2$, HCl und zur Entfernung des Rhodansalzes mit $HgCl_2$. Eine bleibende Blaufärbung deutet dann die Gegenwart von Cyanion an.

Eine andere Methode des Nachweises besteht in der Überführung des Cyanions mittels Schwefelammonium in Rhodanion und Erkennung des letzteren durch die blutrote Färbung des Ferrisalzes (Liebig [1215])).

Die Empfindlichkeit der ersten Probe ist so groß, daß bei einer Verdünnung von $^1/_{50\,000}$ Cyanion noch nachzuweisen ist, bei der zweiten Probe ist der Nachweis noch bei $^1/_{4\,000\,000}$ möglich. Dazwischen steht die von Vortmann [1216]) angegebene Überführung in Nitroprussidkalium. Empfindlichkeit: $^1/_{300\,000}$.

Eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure gibt bei Anwesenheit von Cyanion eine tiefdunkelrote Färbung (Braun [1217])).

Die quantitative Bestimmung des Cyanions kann entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch geschehen. In ersterem Fall wird das ausgefällte Silbercyanid entweder als solches oder nach der Zersetzung als metallisches Silber gewogen. Bei Gegenwart von Halogenionen kann man den Kohlenstoff des Cyans nach der Methode der organischen Elementaranalyse bestimmen. Nach Archetti [1218]) wird Mercurochlorid mit Cyanwasserstoffsäure geschüttelt. Dabei wird ein Teil des Quecksilbers in Quecksilbercyanid übergeführt und der Rest des Kalomels zurückgewogen. 1 Mol Kalomel (HgCl) entspricht 2 Molen Blausäure.

Die maßanalytischen Methoden beruhen zum Teil auf der von Liebig [1219]) angegebenen Titration mit Silbernitrat, bei Gegenwart von Alkali. Da das Alkali- oder Ammoniumsalz der komplexen Silbercyanwasserstoffsäure in Wasser leicht löslich ist, so erscheint erst dann eine Trübung von Silbercyanid, wenn alles Cyanion in das komplexe Salz übergeführt ist. 1 Mol Silbernitrat entspricht dann 2 Molen Blausäure. Eine andere titrimetrische Methode ist den Methoden der Acidimetrie nachgebildet, und beruht auf der geringen elektrolytischen Dissoziation der freien Cyanwasserstoffsäure. Man säuert Cyankali mit titrierter Salzsäure an und titriert zurück. Die Differenz entspricht der Menge des Cyanids, da freie Blausäure den Indikator Methylorange nicht färbt (Meineke [1220])). Eine dritte von Fordos und Gelis vorgeschlagene Methode ist jodometrisch und beruht auf der Überführung von Cyanion mittels Jod in Jodcyan. Die nicht sehr empfindliche Methode entspricht der Reaktion $CN' + J_2 = J' + JCN$ [1221]).

Ziemlich empfindlich ist eine quantitative Methode, welche auf der kolorimetrischen Bestimmung des Ferrisalzes nach Überführung des Cyanions in Rhodanion nach Herapath beruht[1222]).

Halogenderivate des Cyans. Es existieren Verbindungen des Cyans mit den Halogenen, welche allgemein aus Cyanwasserstoffsäure oder ihren Salzen durch Behandeln mit Chlor, Brom oder Jod entstehen. Sie haben die Formel CNX (X = Halogen) und sind höchstwahrscheinlich Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs. Ihr Siedepunkt und Schmelzpunkt steigt wie bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 113) mit steigendem Atomgewicht des substituierenden Halogens:

	CNCl	CNBr	CNJ
Siedepunkt	$+12{,}66^0$	$61{,}3^0$	über 100^0
Schmelzpunkt	-6^0	$+52^0$	$+146{,}5^0$.

Durch Reduktionsmittel wie Jodwasserstoffsäure gehen die Cyanhalogenide leicht wieder in Cyanwasserstoff über. Sie sind in reinem Zustande beständig, polymerisieren sich aber, besonders leicht bei Gegenwart von Wasserstoffion, zu wahrscheinlich trimolekularen Produkten, den Cyanurhalogeniden. $C_3N_3X_3$. Für das Cyanurchlorid wurde das Molekulargewicht aus der Dampfdichte bestimmt und außerdem die symmetrische Konstitution bewiesen. Für das Brom- und Jodderivat gelang dies noch nicht, da diese beiden Substanzen nicht unzersetzt flüchtig sind. Ihre trimolekulare Konstitution ist demnach noch nicht sicher gestellt. Es sei ausdrücklich hierauf hingewiesen, weil ähnliche Polymerisationsverhältnisse bei dem Cyan selbst und anderen Cyanderivaten wiederkehren. Es ist jedoch nicht statthaft, bei den Polymerisationsprodukten der Kohlenstoffderivate ohne spezielle chemische und physikalische Untersuchung direkte Analogieschlüsse zu ziehen. Hierfür sind die Polymerisationsprodukte des Formaldehyds gute Beispiele (S. 122 ff.).

In ihrem chemischen Verhalten sind die Halogencyanderivate einander sehr ähnlich. Es sind sehr reaktionsfähige Stoffe, die in der organischen Chemie zu synthetischen Reaktionen verwendet werden.

Chlorcyan. Die Verbindung CNCl entsteht nach Berthollet[1223]) durch Einwirkung von Chlor auf wäßrige Cyanwasserstoffsäure, oder auf ihre Salze des Quecksilbers und des Kaliums[1223—1228]). Diese Bildungsweisen wurden von Gautier[1229]), Held[1230]), Hantzsch und Mai[1231]) zu Darstellungsmethoden verarbeitet. Letztere versetzen bei 0^0 gesättigtes Chlorwasser vorsichtig unter Kühlung mit Cyankalium, bis alles Chlor verbraucht ist, sättigen dann wieder mit Chlor und fügen nochmals Cyankalium hinzu. Das entweichende Chlorcyan wird in einer Kältemischung kondensiert.

Physikalische Eigenschaften. Die Angaben über den Zustand des Chlorcyans bei 0^0 und Atmosphärendruck gehen auseinander, indem es als Gas oder als Flüssigkeit beschrieben wird. Es liegt die Möglichkeit vor, daß es in zwei verschiedenen flüssigen Formen vorkommt, von denen die eine bei ca. -12^0[1232]), die andere beständigere bei $+12{,}66^0$ (Regnault[1233])) oder $15{,}5^0$ (Würtz[1234]), Salet[1235])) siedet. Die Dampfdichte ist in beiden Fällen die gleiche 2,13, und entspricht der Formel CNCl (Salet). Es ist hiermit jedoch sehr wohl die Verschiedenheit der flüssigen Formen vereinbar (vgl. Moissan[1232])). Das Gas hat einen heftigen zu Tränen reizenden Geruch.

Die Tension des flüssigen Chlorcyans (Siedepunkt $12{,}60^0$) wurde von Regnault bestimmt[1233]):

t	p mm	t	p mm
-30^0	68,3	$+30^0$	1427,4
-20^0	148,2	$+40^0$	1988,0
-10^0	270,5	$+50^0$	2713,3
0^0	444,1	$+60^0$	3664,2
$+10^0$	681,9	$+70^0$	4873,2
$+20^0$	1001,9		

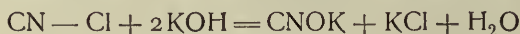
Die Flüssigkeit erstarrt bei -18^0 (Regnault) oder -5 bis -6^0 (Würtz) zu langen durchsichtigen Prismen.

Von thermischen Daten sind nur die Verbrennungswärme 126000 cal und die Bildungswärme + 26900 cal von Lemoult[1236]) bestimmt worden. Aus der Dampfdruckkurve berechnet sich bei 0^0 die molekulare Verdampfungswärme zu ca. 6700 cal.

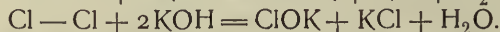
In Wasser ist Cyanchlorid unverändert löslich, von organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, jedoch finden in der Lösung besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichts Reaktionen statt[1237]).

Chemische Eigenschaften. Cyanchlorid polymerisiert sich leicht zum trimolekularen Cyanurchlorid (siehe dieses). In reinem Zustand ist es jedoch sehr beständig (Nef[1238]), Hantzsch und Mai[1231])). Es bildet mit verschiedenen Chloriden Additionsverbindungen; mit Borchlorid $BCl_3 \cdot CNCl$[1228]); Titanchlorid $TiCl_4 \cdot CNCl$[1225]).

In Kalilauge löst sich Cyanchlorid unter Bildung von Chlorid und Cyanat[1228]). In dieser Reaktion verhält sich der Cyanrest ganz wie ein Halogen:



$$CN - Cl + 2KOH = CNOK + KCl + H_2O$$



$$Cl - Cl + 2KOH = ClOK + KCl + H_2O.$$

Mit ätherischer und wäßriger Ammoniaklösung bildet sich Salmiak und Cyanamid[1239—1245]). Mit vielen organischen Substanzen reagiert Cyanchlorid unter Synthese neuer Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen.

Cyanurchlorid. Das Polymerisationsprodukt $C_3N_3Cl_3$ bildet sich entweder aus Chlorcyan selbst, falls dieses schon Chlorwasserstoffsäure enthält[1231]), oder aus Chlor- und Blausäure im Sonnenlicht (Gautier[1229])). In Chloroformlösung kann man Cyanurchlorid nach Diels[1246]) auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichts erhalten, wenn man bei Gegenwart von 1 Proz. Alkohol die gutgekühlte Lösung mit Chlor sättigt und dann wasserfreie Blausäure hinzufügt (Darstellung). Außerdem entsteht die Verbindung aus Cyanursäure mit PCl_5 (Beilstein[1247])).

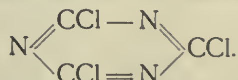
Physikalische Eigenschaften. Cyanurchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser fester Stoffe, der im monoklinen System kristallisiert (Fock[1248])). Das spezifische Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur ist 1,32. Bei 145^0 schmilzt es und siedet bei 190^0[1229]). Nach Bineau[1249]) ist die Dampfdichte bezogen auf Luft 6,35. Es entspricht dies der Formel $(CNCl)_3$.

Die Verbrennungswärme beträgt nach Lemoult[1236]) 292900 cal, die Bildungswärme aus den Elementen 107900 cal und die Polymerisationswärme aus flüssigem Chlorcyan 28700 cal. Lemoult bestimmte die thermischen Daten für eine Anzahl der einfachen Cyan- und polymeren Cyanurverbindungen, und kam dabei zu den allgemeinen Schlußfolgerungen, daß bei allen diesen Polymerisationserscheinungen Wärme entwickelt wird, und daß, wenn die Polymerisationswärme weniger als 10000 cal beträgt, die Reaktion

nicht von selbst stattfindet. Es ist dies ein qualitativer Ausdruck für die Beziehungen, die durch das Nernstsche Wärmetheorem in quantitativer Weise ausgesprochen werden, indem die Änderung des Volumens bei der Reaktion berücksichtigt wird.

In Chloroform, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln löst sich Cyanurchlorid ohne Zersetzung.

Chemische Eigenschaften. Diels[1246]) konnte den experimentellen Nachweis erbringen, daß in dem Cyanurchlorid ein Derivat des symmetrischen Triazins vorliegt, indem er die drei verschiedenen Chloratome in wechselnder Reihenfolge durch verschiedene Atomgruppen ersetzte und stets zu demselben Endprodukt gelangte. Danach hat die Substanz die Konstitutionsformel:



Mit Wasser oder an feuchter Luft zersetzt sich Cyanurchlorid in Salzsäure und Cyanursäure. Mit Ammoniak entstehen verschiedene Cyanstickstoffverbindungen (Nencki[1250])).

Bromcyan. Die Verbindung CNBr bildet sich analog der Chlorverbindung und ähnelt dieser auch in ihren chemischen Eigenschaften.

Bromcyan bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtige Nadeln und Würfel, deren Dampf einen äußerst heftigen Geruch hat. Die physikalischen Konstanten nach Mulder[1251]) vgl. S. 239. Nach Berthelot[1252]) beträgt die Bildungswärme aus den Elementen —37000 cal, aus Cyan und Brom +40000 cal.

Bei Gegenwart von Brom oder Bromwasserstoff polymerisiert[1253]) sich Bromcyan zu

Cyanurbromid. Das Polymerisationsprodukt, welches wahrscheinlich die Formel $(CNBr)_3$ besitzt, bildet sich nach Merz und Weith[1254]) aus Ferricyankalium und Brom.

Cyanurbromid ist ein weißes amorphes Pulver, das bei 300° schmilzt und nicht unzersetzt verdampft. In seinem Verhalten ähnelt es sehr dem Cyanurchlorid, löst sich aber nicht in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser zersetzt es sich in Cyanursäure und Bromwasserstoffsäure. Mit Essigsäure entsteht Cyanursäure und Acetylbromid.

Jodcyan. Die Verbindung CNJ bildet sich äußerst leicht aus Cyanquecksilber und Jod (Davy[1255]), Seubert und Pollard[1256])). Nach Linnemann[1257]) stellt man es am besten dar, indem man trocknes zerriebenes Quecksilbercyanid mit einer Lösung von Jod in wasserfreiem Äther übergießt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt Jodcyan. Der Körper findet sich häufig als Verunreinigung von käuflichem Jod. Jodcyan sublimiert in farblosen Nadeln, die bei 146,5°[1256]) schmelzen. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, verdampft aber bei ca. 180° noch langsam[1256]). Der Dampf riecht sehr unangenehm, reizt zu Tränen und ist sehr giftig. Die Dampfdichte entspricht der Formel CNJ. Nach Berthelot[1252]) beträgt die Bildungswärme aus den Elementen —23100 cal, aus Cyan und Jod +17900 cal. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, wenig in Wasser, und zwar ohne Zersetzung.

Chemische Eigenschaften. Dampfförmiges Jodcyan ist bei 250° in geringem Maße zersetzt[1256]); beim Leiten durch rotglühende Röhren zerfällt es vollständig unter Abspaltung von Jod[1225]). Ebenso wie durch Wasser

bleibt es auch durch Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert[1258]). Von Jodwasserstoffsäure wird es zu Cyanwasserstoffsäure reduziert (E. v. Meyer[1258])):



$$CNJ + HJ = CNH + J_2.$$

Diese Reaktion, welche in konzentrierten Lösungen leicht eintritt, findet in verdünnten Lösungen nur bei Gegenwart von Wasserstoffionen statt. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie nach Kastle und Clark[1259]) als Indikator in der Acidimetrie zu verwenden ist. Ebenso wie von Jodwasserstoffsäure wird Jodcyan von schwefliger Säure[1258]) und Thiosulfat reduziert (Titration) (Meineke[1260])). Mit Kaliumjodid bildet Jodcyan eine sehr unbeständige Verbindung $KJ \cdot 4CNJ$ (Langlois[1261])).

Cyanurjodid. Ein Polymeres des Jodcyans $(CNJ)_x$ entsteht nach Klason[1262]) aus Cyanurchlorid mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte. Es bildet ein dunkelbraunes, unlösliches, amorphes Pulver, das oberhalb 200^0 in Paracyan und Jod zerfällt. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Jodwasserstoff und Cyanursäure.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Sauerstoff. Unter den Verbindungen der 4 Elemente C, N, O, H, welche als Cyanderivate aufzufassen sind, seien hier nur die Cyansäure und Knallsäure, die beide der Formel CNOH entsprechen, und die Polymerisationsprodukte der ersteren: Cyanursäure und Cyamelid aufgeführt, die anderen Verbindungen, welche dieselben Elemente in den verschiedensten Kombinationen enthalten, gehören in das Gebiet der organischen Chemie, nur der Harnstoff, das Amid der Kohlensäure, soll in seiner nahen Beziehung zur Cyansäure kurz erwähnt werden.

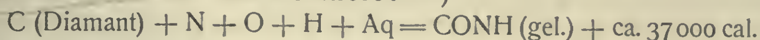
Alle vier Cyanderivate enthalten die vier Elemente in äquimolekularen Mengen, Cyansäure und Knallsäure entsprechen der Verbindung CNOH, Cyanursäure hat vielleicht die Molekulargröße $(CNOH)_3$, während diejenige des Cyamelids unbekannt ist und daher als $(CNOH)_x$ bezeichnet wird.

Cyansäure. Die Verbindung bildet sich in Spuren bei der Zersetzung der Cyanate durch Säuren oder durch Kondensation der Dämpfe von Cyanursäure bei möglichst tiefer Temperatur. Die Cyanate selbst entstehen aus den Cyaniden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft oder indem sie den Sauerstoff Oxyden oder Superoxyden entziehen. Die Konstitution der Cyansäure kann entweder die einer normalen Säure sein, in der das Wasserstoffatom mit dem Sauerstoff verbunden ist: $N \equiv C - OH$ oder die einer Isosäure, in welcher der substituierbare Wasserstoff imidartig an Stickstoff gebunden ist, $O = C = NH$. Die letztere Säure müßte danach den Namen Isocyansäure erhalten. Die normale Säure scheint weder frei noch in ihren Salzen und Estern zu existieren. Die letzteren, die einige Forscher aus Chlorcyan und Alkoholaten dargestellt zu haben glaubten, scheinen nach Untersuchungen von Nef[1263]) eine andere Konstitution zu haben. Demnach ist die darstellbare Säure als Isocyansäure oder Carbonimid aufzufassen. Da sich jedoch der Name Cyansäure für die Verbindung eingebürgert hat, soll er auch hier weiter benutzt werden.

Zur Reindarstellung der Säure erhitzt man wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrom in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr und kondensiert den entwickelten Dampf in einer starken Kältemischung.

Physikalische Eigenschaften. Die Cyansäure ist bei niedriger Temperatur eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Dichte bei —20^0 zu 1,1558 von Troost und Hautefeuille[1264]) bestimmt und bei 0^0 zu 1,140

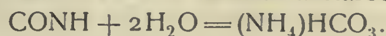
berechnet wurde. Sie riecht ähnlich wie Essigsäure, und ihr Dampf reizt stark zu Tränen. Die Dampfdichte wurde bei 440° zu 1,50 bestimmt, was der monomolekularen Formel entspricht. Die Bildungswärme der Cyansäure aus den Elementen ist nach Berthelot[1265])



$$\mathrm{C\ (Diamant) + N + O + H + Aq = CONH\ (gel.) + ca.\ 37\,000\ cal.}$$

Verdampfungswärme ca. —6000 cal (vgl. S. 247).

Cyansäure löst sich in Wasser zu einer Lösung von sauren Eigenschaften, welche das Cyanation CON′ enthält. Die wäßrige Lösung ist außerordentlich zersetzlich, doch hält sie sich bei tiefer Temperatur in verdünnten Lösungen besser als in konzentrierten. Bei der Zersetzung verwandelt sich der undissoziierte Anteil schnell in saures Ammoniumcarbonat:



$$\mathrm{CONH + 2\,H_2O = (NH_4)HCO_3}.$$

Diese Zersetzung wird bei Zusatz von Wasserstoffionen, welche die Dissoziation der Säure zurückdrängen, noch beschleunigt, so daß die Lösung irgendeines Cyanats beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelt, wie ein Carbonat. In jedem Fall befindet sich nach der Zersetzung in der Lösung Ammoniumion. Während die Lösung der freien Cyansäure sehr unbeständig ist, sind die Cyanate, welche weitgehend dissoziiert sind, als ziemlich beständige Verbindungen zu betrachten.

Eine interessante Ausnahme hiervon bildet das Ammoniumcyanat $\mathrm{CON(NH_4)}$, welches leicht in eine isomere Verbindung, den Harnstoff $\mathrm{CO(NH_2)_2}$, übergeht. Diese Umwandlung, die Wöhler im Jahre 1828 entdeckte, erregte sehr großes Aufsehen, denn sie stellte den ersten Weg dar, um von einer anorganischen Verbindung, dem Ammoniumcyanat direkt zu einer Substanz zu gelangen, welche ein charakteristisches Produkt des tierischen Organismus war. Es wurde dadurch der damals allgemein verbreitete Glaube entkräftet, daß die organischen Substanzen unter dem Einfluß einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, entstanden seien. Der Vorgang der Harnstoffbildung erfolgt sofort, wenn Ammoniumionen und Cyanationen aufeinander einwirken können. Es genügt schon, die Lösung eines Cyanats mit einem beliebigen Ammoniumsalz zusammenzumischen, um Harnstoff zu bilden, der durch Eindampfen und Herauslösen mit Alkohol, in dem die anorganischen Salze schwer löslich sind, leicht isoliert werden kann.

Wie schon Liebig und Wöhler[1266]) beobachtet hatten, ist die Umwandlung des Ammoniumcyanats beim Kochen nahezu vollständig, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht. Die Reaktion verläuft also bis zu einem Gleichgewicht, welches von Walker[1267]), von Walker und Appleyard[1268]) und von Fawsitt[1269]) untersucht wurde. Danach ist die Zersetzung des Ammoniumcyanats eine Reaktion der zweiten Ordnung, und die entgegengesetzte Reaktion, die Rückverwandlung des Harnstoffs, monomolekular. Es findet also eine direkte Wechselwirkung der freien Ionen statt, so daß die Gleichung lautet:



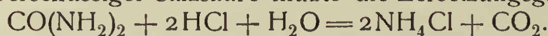
$$\mathrm{CON' + NH_4^{\cdot} \rightleftarrows CO(NH_2)_2}.$$

Aus der Umwandlungswärme + 4900 cal, welche von Walker bei der Bildung von festem Harnstoff aus festem $\mathrm{CON \cdot NH_4}$ bestimmt wurde, und aus der Lösungswärme des Cyanats, — 6200 cal, und des Harnstoffs, — 3600 cal, ergibt sich für die Umwandlung in gelöstem Zustand die positive Wärmetönung von 7500 cal. Aus der Gleichgewichtskonstante k, welche Fawsitt aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 90° zu

0,00031 berechnete, ergibt sich bei dieser Temperatur eine Gleichgewichtskonzentration des Cyanats von 5,4 Proz. Da nun die Wärmetönung positiv ist, und die Anzahl der Moleküle bei der Reaktion abnimmt, muß sich das Gleichgewicht mit wachsender Temperatur zugunsten des Cyanats verschieben.

Es ergibt sich so, in Übereinstimmung mit dem aus der van't Hoffschen Isochore berechneten Wert 6,1 Proz. bei 100^0, der aus Leitfähigkeitsmessungen (Walker und Kay[1270])) beobachtete Wert 6,5 Proz. Die Angaben von Liebig und Wöhler stehen mit dieser Verschiebung des Gleichgewichts nicht im Einklang; vielleicht bezieht sich ihre Beobachtung, daß die Reaktion bei Temperatursteigerung „vollständiger" nach der Harnstoffseite verläuft, nur auf einen rascheren Ablauf der Umwandlungsreaktion. Die Bildungsgeschwindigkeit des Harnstoffs wird durch überschüssige $NH_4^{\cdot}$- und CON'-Ionen in der erwarteten Weise beeinflußt.

Durch die Untersuchungen von Fawsitt war festgestellt worden, daß Harnstoff durch Säuren und Alkalien direkt nicht merklich verseift wird. Die tatsächlich beobachtete Umwandlung desselben in Ammoniumcarbonat (welche außerdem durch gewisse Mikroben, die ein lösliches Ferment, die Urease absondern, bewirkt wird) geht über die Zwischenstufe Ammoniumcyanat. Bei überschüssiger Salzsäure müßte die Zersetzungsgleichung lauten:



$$CO(NH_2)_2 + 2HCl + H_2O = 2NH_4Cl + CO_2.$$

Es wurde jedoch festgestellt, daß die Reaktion nach der ersten und nicht nach der dritten Ordnung verläuft, so daß sie in folgende Einzelgleichungen zu zerlegen ist:

1. $CO(NH_2)_2 \rightleftarrows CON(NH_4)$
2. $CON(NH_4) + HCl = CONH + NH_4Cl$
3. $COHN + H_2O + HCl = CO_2 + NH_4Cl.$

2. und 3. verlaufen schnell gegen 1., so daß die gemessene Totalzersetzungsgeschwindigkeit der Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumcyanat entspricht.

Ähnliche Umwandlungen erleiden auch die substituierten Harnstoffe und Ammoniumcyanate, bei welchen durch Geschwindigkeitsmessungen stets dieselbe Art des Reaktionsverlaufs beobachtet wurde.

Eine wichtige Reaktion der Cyansäure ist ihre Polymerisation zu Cyamelid und Cyanursäure. Sie wurde zuerst von van 't Hoff[1271]) vom Standpunkt der Phasenregel verwertet, da hier ein schönes Beispiel für einen Tripelpunkt $fest_1$, $fest_2$, Dampf vorliegt. Wenn man den Dampf der Cyansäure auf tiefe Temperatur abkühlt, so entsteht flüssige Cyansäure, oberhalb 150^0 bildet sich Cyanursäure und unterhalb 150^0 Cyamelid. Es geht daraus hervor, daß bei einer Temperatur von 150^0 (und einem Druck von 50 mm, wie Troost und Hautefeuille[1272]) ermittelten) die beiden festen Formen mit dampfförmiger Cyansäure im Gleichgewicht sind. Von diesem Punkt gehen im Druck-Temperatur-Diagramm 3 Kurven aus, von denen nur die nach rechts verlaufende Dampfdruckkurve der Cyanursäure bekannt ist. An diese schließt sich von dem Tripelpunkt nach links, mit einem Knick nach unten, die Dampfdruckkurve des Cyamelids, über die (ebenso wie über die Umwandlungskurve der beiden festen Formen, welche steil nach oben verlaufen müßte) wegen der äußerst langsamen Einstellung der Gleichgewichte keine genauen Daten bestimmt werden konnten. Von Weltzien[1273]) und van Deventer[1271]) wurde zwar die Umwandlung von Cyamelid in Cyanursäure durch Erhitzen beobachtet, die bei tiefen Temperaturen erwartete Rückverwandlung ohne Beteiligung des Dampfes jedoch nicht. Weit oberhalb der

beiden Dampfdruckkurven des Cyamelids und der Cyanursäure würde die Dampfdruckkurve der flüssigen Cyansäure verlaufen. Die letztere ist also stets instabil gegenüber den beiden festen Formen. Daß sie sich bei Abkühlung des Dampfes dennoch bildet, hat seinen Grund darin, daß sich nach der Ostwaldschen Stufenregel die unbeständige Form zuerst bildet und daß ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in Cyamelid bei tiefer Temperatur noch ziemlich klein ist. Der Schmelzpunkt des Cyamelids und der Cyanursäure müßte in dem Schnittpunkt ihrer Dampfdruckkurven mit derjenigen der flüssigen Cyansäure und zwar nach ihrem Verlauf sehr hoch liegen. Da sich aber Cyanursäure schon bei 350^0 zersetzt, werden beide Punkte wohl experimentell unerreichbar sein.

Cyansäure vermag sich mit einem Mol Chlorwasserstoff zu verbinden. Es entspricht dies der Auffassung ihrer Zusammensetzung als Carbonimid.

Die Dämpfe der Cyansäure sind nicht brennbar. Mit naszierendem Wasserstoff wird die Verbindung zu Formamid reduziert: $HCO-NH_2$[1274]).

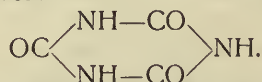
Bestimmung. Die Bestimmung der Cyansäure in den Cyanaten ist für die Wertbestimmung des Cyankaliums wichtig, dem diese Salze häufig beigemengt sind. Der qualitative Nachweis beruht auf dem Eintreten einer Kohlendioxydentwicklung beim Versetzen mit Säuren, wie bei den Carbonaten. Gleichzeitig bildet sich das Ammoniumsalz der angewandten Säure. Durch Silbernitrat, fällt ein weißes flockiges Silbercyanat, welches im Gegensatz zu den ähnlichen Silbersalzen der Blausäure und der Halogenwasserstoffsäuren in Salpetersäure unter CO_2-Entwicklung leicht löslich ist. Auf dieser Eigenschaft basiert auch eine quantitative Trennung von Cyanion, nach welcher man zunächst alle als unlösliche Silbersalze fällbaren Ionen ausfällt, dann mit einer bekannten Menge Salpetersäure das Cyanat zersetzt und die überschüssige Säure zurücktitriert (Mellor[1275])).

Cyamelid. Die Verbindung entsteht aus flüssiger Cyansäure bei Temperaturen über 0^0 unter Wärme- und Lichtentwicklung. Zu ihrer Darstellung erwärmt man gelinde ein Gemisch von gleichen Teilen Kaliumcyanat und Oxalsäure. Sie bildet ein weißes amorphes Pulver, welches in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist. Aus diesem Grunde, und weil ihr Dampf identisch mit dem Dampf der Cyansäure ist, war es bis jetzt noch nicht möglich, ihr Molekulargewicht festzustellen. $(CONH)_x$ Cyamelid hat nach Troost und Hautefeuille[1276]) bei 0^0 die Dichte 1,974 und bei 24^0 die Dichte 1,774 (vgl. die Bemerkungen bei der Cyanursäure).

Die thermischen Bestimmungen für die Cyansäure und ihre verschiedenen Polymeren wurde von Lemoult[1277]) ausgeführt. Er bestimmte für das Cyamelid die Verbrennungswärme pro Gramm zu 1630 und die Bildungswärme zu 1362 cal. Wenn man dieselben, was für den Vergleich mit der Cyansäure vorteilhaft ist, auf $(CONH)_3$ umrechnet, so erhält man eine Bildungswärme von 176000 cal. Da die Bildungswärme von 3 Molen Cyansäure nach von Lemoult 125100 cal beträgt (ein etwas größerer Wert, wie der von Berthelot[1265]) ermittelte), so werden bei ihrer Polymerisation zu Cyamelid 50900 cal frei. Die Bildungswärme der Cyanursäure ist 166400 cal. Die Umwandlung von Cyamelid in Cyanursäure ist demnach mit einer negativen Wärmetönung von — 9600 cal verbunden. Es wird danach wahrscheinlich, daß sich das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Polymeren mit steigender Temperatur zugunsten der Cyanursäure verschieben muß. Tatsächlich wurde auch bei 150^0 der Umwandlungspunkt ermittelt.

In Alkali löst sich das Cyamelid unter Bildung von Cyanaten. In konzentrierter Schwefelsäure wird es zunächst zum großen Teil unverändert aufgenommen, so daß es durch Wasser wieder fällbar ist. Beim Erwärmen wandelt sich das gelöste Cyamelid allmählich in Cyanursäure um, und geht bei längerer Einwirkung in Kohlendioxyd und Ammoniak über.

Cyanursäure. Wie aus dem S. 244 Gesagten hervorging, stellt die Cyanursäure die bei hohen Temperaturen beständige Form der polymeren Cyansäuren dar. Ihr wird für gewöhnlich wegen ihrer nahen Beziehung zu den Cyanurhalogeniden und zu den aus ihnen entstehenden Cyanursäureestern eine trimolekulare Konstitution zugeschrieben. Als Säure enthält sie drei substituierbare Wasserstoffatome. Für die Konstitution dieser Substanz wird meistens ein geschlossener Kohlenstoff-Stickstoffring angenommen (vgl. Cyanurchlorid), in welchem die beiden Elemente alternierend miteinander verknüpft sind. Es sind hierbei verschiedene Stellungsmöglichkeiten vorhanden, deren Diskussion in das Gebiet der organischen Chemie fällt, jedoch scheinen optische Eigenschaften, z. B. das Fehlen von Absorptionsbanden, das Hartley[1278]) beobachtete, dafür zu sprechen, daß die Konstitution der Verbindung einem hydrierten Benzolkern entspricht. Man stellt sie sich deshalb als ein ringförmiges Tricarbonimid vor:



Verschiedene Entstehungsarten der Cyanursäure sind schon besprochen. Sie bildet sich außerdem aus Verbindungen des Harnstoffs und durch Einwirkung von Säuren auf eine Anzahl organischer cyanhaltiger Substanzen und solcher, welche in Beziehung zum Harnstoff stehen. Sehr durchsichtig in bezug auf die Konstitutionsformel ist die Synthese aus Ammoniak und Phosgen, bei welcher die Cyanursäure jedoch nur in geringer Menge entsteht[1279]), und aus Phosgen und Harnstoff.

Zur Darstellung unterwirft man Harnstoff einer immer mehr über seinen Schmelzpunkt hinaus gesteigerten Temperatur, solange noch Ammoniak entweicht (Wöhler):



$$3\,CO(NH_2)_2 = (CONH)_3 + 3\,NH_3.$$

Diese Bildungsweise entspricht offenbar dem Übergang des Harnstoffs in Ammoniumcyanat. Durch den Zerfall des letzteren in Ammoniak und Cyansäure und deren Polymerisation zur Cyanursäure wird das Gleichgewicht gestört, so daß die Umwandlung quantitativ verlaufen kann. (Auf analoge Weise finden auch andere Reaktionen des Harnstoffs ihre Deutung (Zerewitinoff[1279a])). Die dabei erhaltene noch unreine Säure kann man durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Entfärben mit etwas Salpetersäure und Fällen mit Wasser reinigen. Nach anderen Darstellungsweisen behandelt man Harnstoff mit Brom[1280]) oder Chlor[1281]) und zersetzt die entstandenen Cyanurhalogenide mit Wasser. Aus konzentrierter Schwefelsäure kristallisiert die Cyanursäure wasserfrei in Quadratoktaedern, aus Wasser mit zwei Molekülen Kristallwasser in monoklinen Säulen.

Physikalische Eigenschaften. Cyanursäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein kristallisierter Körper von der Dichte 1,735 (Schroeder[1282])).

(Über die Dichte der Cyanursäure wurden außerdem Messungen von Troost und Hautefeuille[1283]) angestellt, welche für sie bei verschiedenen Temperaturen sehr auffallende Werte angaben (bei 0°: 1,768, bei 19°:

2,500, 24°: 2,228 und 48°: 1,725). Diese Zahlen, die in alle Lehrbücher übergegangen sind, bedürfen dringend der Revision, denn eine schnelle Umwandlung in Cyamelid, in der Tr. und H. den Grund für das beobachtete Maximum sehen, findet bei der tiefen Temperatur nicht statt. Ein direkt angestellter Handversuch ließ übrigens keine außergewöhnliche Volumvergrößerung mit der Temperatur erkennen (vgl. Cyamelid).

Einen realisierbaren Schmelzpunkt hat die Substanz aus den S. 245 angegebenen Gründen nicht. Von Troost und Hautefeuille wurden die Dampfdrucke der Cyanursäure, welche den Dissoziationsspannungen bei ihrer Umwandlung in Cyansäure entsprechen, bestimmt, und zwar fanden sie:

t°	p mm	t°	p mm
160	56	227	190
170	68	256	285
180	94	330	740
195	125	350	1200
215	157		

Von diesen Messungen sind wahrscheinlich die beiden letzten die zuverlässigsten, bei denen von gasförmiger Cyansäure ausgegangen wurde, die sich schnell zu Cyanursäure kondensierte, während bei den tiefen Temperaturen die Möglichkeit der Cyamelidbildung vorhanden war, das zwar über 150° die unbeständige Modifikation darstellt, deren Umwandlungsgeschwindigkeit aber in diesem Temperaturgebiet noch nicht sehr groß ist. Auf jeden Fall scheinen besonders die für tiefere Temperaturen angegebenen Werte keinen Gleichgewichtsdrucken zu entsprechen, wie die aus ihnen zu berechnende Wärmetönung der Reaktion zeigt.

Die für die Cyanursäure wichtigen Wärmetönungen wurden von Lemoult[1284]) bestimmt: Verbrennungswärme für $(CONH)_3$: 220000 cal, Bildungswärme: 166400 cal, Bildungswärme aus flüssiger Cyansäure: 37000 cal. (Aus den beiden höchsten Dampfdruckbestimmungen von Troost und Hautefeuille würden sich für die Bildungswärme aus 3 Molen gasförmiger Cyansäure + 54000 cal berechnen, aus welchem Wert sich die Verdampfungswärme der Cyansäure zu ca. —6000 cal pro Mol CONH ergibt.) Die Lösungswärme in Wasser beträgt —3200 cal und die Hydratationswärme +880 cal pro Mol Cyanursäure.

Die Löslichkeit in Wasser ist nach Lemoult bei 8° 0,15 Proz., nach Schiff[1284a]) bei gew. Temp. 0,125 Proz. und bei 100° 4 Proz. In Alkohol ist die Säure löslich.

Die wäßrige Lösung der Cyanursäure hat sehr schwach sauren Charakter. Nach Lemoult ist sie neutral gegenüber den Indikatoren Lackmus, Methylorange und Phenolphthalein. Als dreibasische Säure vermag sie ein neutrales und zwei saure Salze zu bilden, welche alle schwer löslich sind. Die Tri- und Di-Alkalisalze sind stark hydrolytisch gespalten und gehen durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Mono-Salze über (Lemoult). Die Neutralisationswärme bei der Vereinigung der Säure mit dem ersten, zweiten und dritten Äquivalent Natron wurde von Lemoult zu 6780, 4320, 1720 cal bestimmt.

Wenn die Säure über 350° erhitzt wird, so zerfällt sie. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht Cyanurchlorid.

Bestimmung. Reaktionen zur Erkennung der Cyanursäure sind das Auftreten des Geruches nach Cyansäure beim Erhitzen und die Bildung

eines amethystfarbenen Niederschlags beim Vermischen einer verdünnten ammoniakalischen Lösung der Cyanursäure mit einer schwach ammoniakalischen Kupfersulfatlösung. Charakteristisch ist auch die Bildung eines in Nadeln sich ausscheidenden tertiären Natriumsalzes, wenn man die wäßrige Lösung der Säure mit konzentrierter Natronlauge erwärmt. Beim Abkühlen verschwindet der Niederschlag wieder.

Knallsäure. Eine der Cyansäure isomere Verbindung ist die Knallsäure, CNOH. Sie hat nach den neueren Untersuchungen von Nef[1285]) und Scholl[1286]) die Konstitution eines einfachen Carbyloxims. In diesem muß der Kohlenstoff zweiwertig angenommen werden, so daß die Säure als Hydroxylaminderivat des Kohlenoxyds aufzufassen ist: C=N—OH. Es entspricht diese Konstitutionsauffassung einer Reihe von Umwandlungen, die ganz auf organischem Gebiete liegen, so daß hier der Hinweis genügen muß.

Die Darstellung erfolgt durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit trockener Salzsäure unter Äther. Die freie Säure entsteht außerdem aus Methylnitrolsäure (Wieland[1286a])). Sie ist äußerst zersetzlich und geht leicht in höhermolekulare Verbindungen über[1287]). Das Mercurisalz wird gewonnen, indem man zu einer Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure Alkohol hinzufügt[1288]). Das entstehende „Knallquecksilber" $Hg(CNO)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ explodiert in trocknem Zustand durch Stoß und Schlag mit großer Heftigkeit und findet als Explosionserreger für andere Sprengstoffe sehr verbreitete Verwendung.

Durch Addition von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure entsteht aus Knallquecksilber das Aldoxim der Chlorameisensäure, dessen Chlor sehr leicht beweglich ist und zur Synthese von Oxyaldehyden verwendet werden kann. Bei der Behandlung mit verdünnter Säure tritt der Stickstoff quantitativ als Hydroxylamin aus, während Ameisensäure zurückbleibt.

Die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers hängen mit der äußerst großen Wärmeentwicklung bei der Zersetzung, welche einer stark negativen Bildungswärme entspricht, zusammen. Nach Berthelot[1289]) zerfällt das Salz glatt in Quecksilber, Stickstoff und Kohlenoxyd und entwickelt dabei pro Mol 116000 cal. Für die freie Säure liegen noch keine Bestimmungen vor. Offenbar liegen aber die Verhältnisse hier analog.

Rhodanwasserstoffsäure. Das der Cyansäure entsprechende Schwefelderivat CNSH, die Sulfocyan- oder Rhodanwasserstoffsäure, erhält man aus den Cyaniden durch Behandeln mit schwefelhaltigen Substanzen. Die Konstitution der Säure ist nicht eindeutig, da sie, wie der Cyanwasserstoff, wahrscheinlich in zwei tautomeren Formen, in denen der Wasserstoff entweder an das Stickstoffatom SC=NH oder an das Schwefelatom NC—SH gebunden erscheint, zu existieren vermag. Zwei verschiedene isomere Formen sind, wie bei der Blausäure, erst bei den Alkylderivaten, nebeneinander beständig, und zwar geht Rhodankalium mit alkylschwefelsauren Salzen in solche Ester über, welche sich von der zweiten Form ableiten. Diese eigentlichen Alkylrhodanide enthalten das Alkyl an Schwefel gebunden, wie aus der Umsetzung bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (Salpetersäure) hervorgeht. Dabei gehen sie in Sulfonsäuren über:



$$NC{-}S(R) + O_2 + H_2O = (R)SO_3H + CNH.$$

Durch Behandeln mit naszierendem Wasserstoff entstehen Merkaptane (S. 217). Durch direkte Umlagerung können die normalen Ester in die Ester der Isorhodanwasserstoffsäure oder Isosulfocyansäure, die Senföle, unter

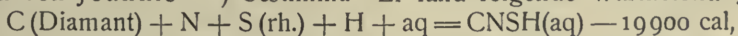
Wärmeentwicklung übergehen, und zwar beträgt diese Umwandlungswärme bei den Methylderivaten nach Thomsen[1290]) + 6800 cal. Diese letzteren Substanzen, in denen wegen ihrer direkten Beziehung zu den entsprechenden Alkylaminen der Alkylrest sicher mit dem Stickstoffatom verbunden ist, leiten sich von der isomeren Isorhodanwasserstoffsäure SC = NH ab.

Die Bildung des Rhodanwasserstoffs geschieht durch Zersetzung der Rhodanide mit Säuren. Die Salze erhält man durch direkte Vereinigung der Cyanide mit Schwefel, so nimmt Cyankalium Schwefel sowohl in wäßriger Lösung, als auch in geschmolzenem Zustand auf[1291]). Das Kaliumsalz bildet sich auch beim Überleiten von Cyangas über erhitztes Mehrfachschwefelkalium. Auch die Salze der komplexen Metallcyanwasserstoffsäuren gehen bei dieser Behandlung in Rhodanide über. So geht z. B. die technische Darstellung des Rhodankaliums über das gelbe Blutlaugensalz.

Bei der Darstellung des Rhodanwasserstoffs aus äquivalenten Teilen Rhodankalium und Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wobei man die erste vorteilhaft mit vier Teilen Wasser verdünnt, erhält man ein noch wasserhaltiges Produkt. Die Dämpfe leitet man zur Entwässerung durch ein langes Chlorcalciumrohr und dann in ein durch eine Kältemischung abgekühltes Gefäß. Bei Verwendung von P_2O_5 und konzentrierter Schwefelsäure kann man Rhodanwasserstoff wasserfrei erhalten (Rosenheim und Levy[1292])), ebenso wenn man ein unlösliches Rhodanid, z. B. das Quecksilber- oder Bleisalz, durch Schwefelwasserstoff unter gelinder Erwärmung in trocknem Zustand zersetzt.

Physikalische Eigenschaften. Rhodanwasserstoff bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, ölige, scharf riechende Flüssigkeit. Sie ist sehr flüchtig, ihr Siedepunkt ist nicht sicher bestimmt. Beim Abkühlen erstarrt sie zu einer farblosen Kristallmasse, die bei $+5^0$ schmilzt[1292]). Rhodanwasserstoff ist nur bei tiefen Temperaturen beständig und zersetzt sich schon beim Entfernen aus der Kältemischung unter starker Erwärmung in Cyanwasserstoff unter gleichzeitiger Polymerisation zu einer gelben Kristallmasse, der Isopersulfocyansäure.

Die thermischen Daten bei der Bildung des Rhodanwasserstoffs wurden von Joannis[1293]) bestimmt. Er fand folgende Wärmetönungen:



$$C\,(\text{Diamant}) + N + S\,(\text{rh.}) + H + aq = CNSH(aq) - 19900\ \text{cal},$$



$$CN\,(\text{Gas}) + S + H + aq = CNSH(aq) + 17200\ \text{cal},$$



$$HCN(aq) + S = CNSH(aq) + 5800\ \text{cal}.$$

Rhodanwasserstoff ist leicht löslich in Äther.

Die wäßrige Lösung hat nach Reaktion und Geschmack den Charakter einer Säure. Sie ist nur in verdünnter Lösung (bis 5 Proz.) in der Kälte beständig und ist auch teilweise unzersetzt destillierbar. Konzentriertere Lösungen färben sich leicht gelb. In diesem Fall zersetzt sich die Säure in ähnlicher Weise wie die wasserfreie Substanz.

In der wäßrigen Lösung ist das Anion der Rhodanwasserstoffsäure, CNS′, enthalten. Es ähnelt in vieler Hinsicht den Halogen- und Cyanionen, gibt ebenso wie sie mit Silber unlösliche und mit den Alkalien lösliche Salze. Die Neigung zur Komplexbildung ist ähnlich, aber in geringerer Weise vorhanden als bei den Halogenionen. Von Wells[1294]) konnte eine große Anzahl von Doppelrhodaniden und auch von Tripelrhodaniden dargestellt werden.

Rhodanwasserstoffsäure ist eine ungefähr ebenso starke Säure wie die Halogenwasserstoffsäuren. Ihre wäßrige Lösung ist daher auch weitgehend

dissoziiert. Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Ostwald[1295]) wurde von Rudolphi[1296]) nach dem von ihm modifizierten Verdünnungsgesetz die Dissoziationskonstante für die Säure berechnet. Die vollständige Dissoziation ist schon bei einer Verdünnung $v = 512$ l praktisch erreicht ($t = 25^0$).

v	Λ	α	k
2	347	0,8835	4,74
4	358	0,9133	4,81
8	367	0,9350	4,75
16	374	0,9539	4,94
512	392	1,0000	—
			Mittel: 4,81

Die Beweglichkeit des Rhodanions wurde von Kohlrausch und v. Steinwehr[1297]) bei 18^0 zu 56,63 und der Temperaturkoeffizient zu 0,0221 gefunden.

Von Salzen der Rhodanwasserstoffsäure sei hier nur das Ferrisalz erwähnt, welches sich in Wasser mit blutroter Farbe löst, schwach ionisiert ist und zur Erkennung der Säure dient.

Die erwähnten Zersetzungen der konzentrierten Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure sind als Reaktionen des undissoziierten Anteils aufzufassen, wie erstens aus der Haltbarkeit der verdünnten Lösungen und der Rhodanide, die zum großen Teil in Ionen gespalten sind, und aus der Beschleunigung der Zersetzung bei Zusatz von Mineralsäuren, wodurch die Dissoziation zurückgedrängt wird, hervorgeht. Es bilden sich dabei außer der erwähnten Isopersulfocyansäure, welche nach der Gleichung



$$3\,CNSH = HCN + C_2N_2S_3H_2$$

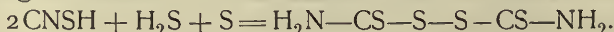
entsteht, und anderen Polymerisationsprodukten: Kohlenoxysulfid, Ammoniak, Dithiocarbaminsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Diese Umsetzungen sind besonders von Klason[1298]) untersucht worden. Nach ihm geht die Bildung des Kohlenoxysulfids primär über eine unbeständige Monothiocarbaminsäure:



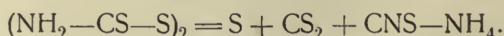
$$CNSH + H_2O = (HS{-}CO{-}NH_2) = COS + NH_3.$$

Das Disulfid der Dithiocarbaminsäure entsteht unter Mitwirkung des bei der Zersetzung entstehenden Schwefelwasserstoffs und Schwefels:



$$2\,CNSH + H_2S + S = H_2N{-}CS{-}S{-}S{-}CS{-}NH_2.$$

Dasselbe Produkt entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf die wäßrige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure, so daß die freie Dithiocarbaminsäure darin vorhanden zu sein scheint. Diese Säure sowohl wie ihre Derivate zerfallen beim Erwärmen sehr leicht in Rhodanammonium und Schwefelkohlenstoff:



$$(NH_2{-}CS{-}S)_2 = S + CS_2 + CNS{-}NH_4.$$

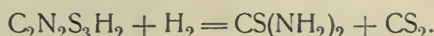
Nach Kastle und Smith[1299]) wird Sulfocyansäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure und Cyanwasserstoff oxydiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die einer trimolekularen Reaktion, so daß sie wahrscheinlich in zwei Folgereaktionen, von denen die zweite schnell gegen die erste verläuft, vor sich geht:

1. $CNSH + 2\,H_2O_2 = HCN + 2\,H_2O + SO_2$,
2. $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verdoppelt sich ungefähr bei einer Temperaturerhöhung um 10°. Die Oxydation wird durch eine Anzahl Katalysatoren beschleunigt, als welche sich besonders solche geeignet gezeigt haben, die als Sauerstoffüberträger dienen, und die die Zersetzung des H_2O_2 beschleunigen können. Die Reaktion findet bei der freien Rhodanwasserstoffsäure schneller statt, als bei ihren Salzen.

Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure entstehen Trithioformaldehyd, Ammoniak, Methylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure (Hofmann[1300]). Bei hohen Temperaturen (ca. 600°) werden Rhodanide vollständig zu Blausäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak reduziert[1301]).

Polymerisationsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure werden bei vielen Umsetzungen in wäßrigen Lösungen erhalten. Die am häufigsten entstehende Isopersulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$, bildet sich bei der Einwirkung von konzentrierten Mineralsäuren auf Rhodanwasserstoff besonders leicht. Sie scheidet sich beim Versetzen von Rhodanammonium mit ca. 40 Proz. Salzsäure ab[1298]) und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Die Säure bildet goldglänzende dünne Nadeln und geht beim Lösen in Cyankalium quantitativ in Rhodankalium über, aus dem sie nach der Gleichung S. 250 entstanden ist. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht Rhodanammonium, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Wasserstoffpersulfid[1302]), durch Einwirken von naszierendem Wasserstoff wird die Säure glatt in Thioharnstoff und Schwefelkohlenstoff gespalten:



$$C_2N_2S_3H_2 + H_2 = CS(NH_2)_2 + CS_2.$$

Von anderen höher molekularen Cyanschwefelverbindungen seien noch die isomere normale Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$, welche aus der vorigen durch Lösen in Alkalien entsteht und nicht in freiem Zustand beständig ist[1298]), die bei der gleichen Reaktion entstehende Isodithiocyansäure, $C_2N_2S_2H_2$, der die Konstitution $CS\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CS$ zugeteilt wird, und die gleichzeitig sich bildende normale Dithiocyansäure erwähnt, welche mit der vorigen isomer ist und die Konstitution $HS{-}C\langle{}^{N}_{N}\rangle C{-}SH$ besitzen soll.

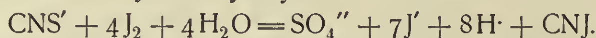
Außerdem bildet sich ein trimolekulares Produkt, die Trithiocyansäure, $(CNSH)_3$ beim Behandeln von Cyanurchlorid mit Alkalisulfiden oder Sulfhydraten nach Hofmann[1303]). Die Molekulargröße und die Konstitution aller dieser Verbindungen ist entweder noch unsicher oder durch Umsetzungen erwiesen, deren Besprechung in der organischen Chemie stattzufinden hat.

Physiologische Wirkung. Rhodanwasserstoff ist für den tierischen Organismus nicht giftig, da er sich sogar normalerweise in nicht unbeträchtlicher Menge im Speichel vorfindet, Pflanzen und Keimlinge werden jedoch nach Florain[1304]) schon durch eine 0,01 prozentige Lösung getötet.

Bestimmung. Der Nachweis von Rhodanion geschieht durch die intensive blutrote Färbung des Ferrisalzes; auch die Fällung des Kupferrhodanürs, welches aus einer mit etwas schwefliger Säure versetzten Lösung von Kupfersulfat durch Rhodanwasserstoffsäure farblos gefällt wird, ist ein ziemlich empfindlicher Nachweis.

Die quantitative Bestimmung kann gewichtsanalytisch geschehen, nachdem man vorher den Schwefel durch Oxydationsmittel (Permanganat) in Schwefel-

säure übergeführt hat. Man bestimmt dann die letztere (Alt[1305]). Die einfachste und fast allein in Betracht kommende titrimetrische Methode ist die nach Volhard, nach der man die Lösung, welche das Rhodanion enthält, mit Ferrisalz färbt und bis zum Verschwinden der Färbung mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure titriert. Eine andere maßanalytische Methode, die von Rupp und Schiedt[1306]) angegeben wurde, beruht auf der Überführung des Rhodanions mittels Jods in Jodcyan:



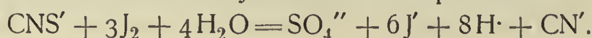
$$CNS' + 4J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 7J' + 8H^{\cdot} + CNJ.$$

Nach Thiel[1307]) wird nun das Jodcyan beim Ansäuern durch Jodionen in Jod und Cyanion übergeführt:



$$CNJ + J' = J_2 + CN',$$

so daß bei der jodometrischen Bestimmung unter Anwendung von Stärke als Indikator einem Rhodanion drei Jodmoleküle entsprechen:



$$CNS' + 3J_2 + 4H_2O = SO_4'' + 6J' + 8H^{\cdot} + CN'.$$

Literatur.

1) F. W. Clarke, Chem. News **61**, 31—34, 1890.
2) J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **27**, 308, 1880.
3) J. Trowbridge u. C. C. Hutchins, Phil. Mag. (5) **24**, 310, 1887.
4) Schulze, Ber. **4**, 802, 806, 1871.
5) B. Roozeboom, Ztschr. f. phys. Chem. **34**, 436, 1900.
6) van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie I, 24; II, 240. Braunschweig 1881; teilweise zitiert nach Nernst, Theoret. Chem., V. Aufl., 287.
7) R. Abegg, Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.
8) J. H. van't Hoff, Archives néerlandaises des sc. ex. et natur. Jubelband für Bosscha, 1900.
9) W. Lossen, Lieb. Ann. **204**, 272, 1880; Ber. **14**, 760, 1881.
10) A. Claus, Ber. **14**, 432, 1881.
11) H. Klinger, Ber. **14**, 783, 1881.
12) L. Henry, Bull. de l'acad. roy. de Belg. (3) **12**, 644, 1886; **15**, 333, 1888; **1906**, 722; C. r. **104**, 1106, 1887.
12a) Le Bel, Bull. soc. chim. **22**, 337, 1874.
13) V. Meyer u. E. Riecke, Ber. **21**, 946, 1888.
14) van't Hoff, Ansichten S. 3.
15) J. Billitzer, Mon. **25**, 745, 1904; **C**. 1904, II, 1082.
16) A. v. Baeyer, Ber. **18**, 2277, 1885; **23**, 1274, 1890.
17) J. Thiele, Lieb. Ann. **306**, 87, 1899.
18) J. U. Nef, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1549, 1904. Zusammenfassung.
19) M. Gomberg, Ber. **33**, 3161, 1900; **35**, 1839, 1902; **37**, 2044, 1904; **38**, 2453, 1905; P. Walden, Ber. **35**, 2018, 1902; W. Loeb, Ber. **36**, 3063, 1903.
20) Heintschel, Ber. **36**, 320, 579, 1903; Tschitschibabin, Ber. **37**, 4709, 1904; **38**, 771, 1905; Jacobson, Ber. **38**, 196, 1905; Schmidlin, Ber. **39**, 4198, 1906.
21) A. v. Baeyer, Ber. **35**, 1196, 1902; **38**, 570, 1905; vgl. auch Kehrmann, Ber. **34**, 3815, 1901.
22) Zur weiteren Orientierung vgl.: F. W. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Ahrenssche Sammlung 1902.
23) Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 424, 1897.
24) Skinner, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 261, 1900.
25) H. C. Pease, Journ. of Phys. Chem. **4**, 38, 1900.
26) J. Billitzer, Monatshefte f. Chemie **23**, 489, 502, 1902.
27) H. Moissan, C. r. **119**, 776, 1894.
27a) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. Lond. **76 A**, 458, 1905.
28) Berthelot, C. r. **137**, 589, 1903; Essai de Mécan. Chim. II, 45, 1195.
29) W. Spring, Ann. chim. phys. (5) **22**, 170, 1881.
30) C. Charpy u. L. Grenet, C. r. **134**, 103, 1902.
31) H. Moissan, C. r. **141**, 977, 1906.
32) H. Moissan, C. r. **123**, 16, 1896.
33) A. Colson, C. r. **93**, 1074, 1881.
34) J. Violle, C. r. **94**, 28, 1882.
35) S. Marsden, Ann. chim. phys. (5) **26**, 286, 1882.
36) H. Moissan, Traité de chimie minérale II, 258. Paris 1905.
37) H. B. Baker, Journ. Chem. Soc. **47**, 349, 1885.

38) Tucker u. Moody, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 108, 1903.
39) G. A. König, Chem. News **45**, 215, 1882.
40) Naumann und Mudford, Ber. **30**, 347, 1897.
41) H. F. Weber, Ber. **5**, 303, 1872; Pogg. Ann. **154**, 367, 1875.
42) L. Kunz, Drudes Ann. **14**, 327, 1903.
43) H. Moissan, C. r. **135**, 921, 1902.
44) M. Berthelot, C. r. **108**, 1144, 1889.
45) M. Berthelot u. Petit, Ann. chim. phys. (6) **18**, 80, 1889.
46) R. Schenck u. W. Heller, Ber. **38**, 2139, 1905; R. Schenck, H. Semiller und V. Falcke, Ber. **40**, 1704, 1907.
47) A. Smits, Ber. **38**, 4027, 1905.
47a) Smits u. J. P. Wiebaut, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterd. **17**, 114, 1908; Chem. Weekbl. **5**, 625, 1908.
47b) E. Cohen u. Th. Strengers, Chem. Weekbl. **5**, 594, 719, 1908.
48) B. Roozeboom, Phasenlehre. Braunschweig 1901. S. 179.
49) W. Nernst, Sitzungsber. K. Preuß. Akad. d. Wiss. **1906**, 935.
50) F. F. Martens, Drudes Ann. **8**, 464, 1902.
51) K. Ångström, Öfvers. k. Vet.-Akad. Förh. 1890, Nr. 7, 331.
52) W. Crookes, Ann. chim. phys. (5) **23**, 555, 1881.
53) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **74**, 47, 1904.
54) H. Fizeau, Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.
54a) Th. W. Richards, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 112, 1907.
54b) Dewar, Proc. Roy. Soc. Lond. **76 A**, 236, 1905.
55) Ludwig, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 273, 1902.
56) Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 393, 1897.
57) J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 450, 1880.
58) R. v. Haßlinger und J. Wolf, Monatshefte f. Chem. **24**, 633, 1903.
59) Kretschmar, Österr. Z. Berg-Hütt. **50**, 455, 1902; Ch. C. **1902**, I, 910.
60) E. Weinschenk, München, Akademieabhandlungen 1900.
61) Dumas und Stas, Ann. chim. phys. (3) **1**, 26, 1841.
61a) Threlfall, Trans. Chem. Soc. **93**, 1333, 1908.
62) Graham, Ann. chim. phys. (4) **1**, 110; **2**, 154, 1864.
63) Rammelsberg, Ber. **6**, 188, 1873.
64) J. Dewar, Chem. News **85**, 289, 1902.
65) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **70**, 237, 1902.
66) H. Fizeau, Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.
67) U. Behn, Drudes Ann. **1**, 264, 1900.
68) Dewar, Phil. Mag. (4) **44**, 461, 1872.
69) Violle, C. r. **120**, 868, 1895.
70) N. Muraoka, Wied. Ann. **13**, 307, 1881.
71) Al. Artom, Atti di Torino **37**, 475, 1902.
72) W. Piesch, Wien. Ber. (2a) **102**, 768, 1893.
73) G. Charpy, C. r. **136**, 1000, 1903.
74) H. Moissan, Traité de chimie minérale II, 229, 1905.
75) Erdmann und Köthner, Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 48, 1898.
76) F. J. Fitzgerald, J. Frankl. **154**, 321, 1902; Ch. C. 1903, I, 6.
77) W. Luzi, Ber. **24**, 4085, 1891; **26**, 290, 1893.
78) W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie 1900, 390.
79) Brodie, Ann. chim. phys. (3) **59**, 466, 1860.
80) L. Staudenmaier, Ber. **31**, 1481, 1898; **32**, 2824, 1899.
81) H. Moissan, C. r. **119**, 976, 1894; **121**, 540, 1895.
81a) B. Stein, Ch. C. 1901, II, 950.
82) Ferd. Fischer, Lehrbuch der chem. Technologie. Leipzig 1903.
83) F. Haber und St. Tołłoczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
84) H. Moissan, C. r. **135**, 925, 1902.
84a) H. Langbein, Chem.-Ztg. **30**, 1115, 1906.
85) A. Wigand, Ann. d. Phys. (4) **22**, 96, 1907.
86) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **22**, 189, 1907.
87) W. Siemens, Wied. Ann. **10**, 560, 1880.

88) F. Streintz, Ann. d. Phys. (4) **3**, 1, 1900.
89) J. Borgmann, Wied. Ann. **11**, 1041, 1880.
90) J. Dewar und J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **34**, 326, 1892.
91) R. Bunsen, Pogg. Ann. **54**, 419, 1841; **55**, 265, 1842.
92) F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. Leipzig 1905. S. 227.
93) Bartoli und Papasogli, Gaz. chim. **13**, 281, 1883.
94) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 143, 1902.
95) Saussure, Gilberts Ann. d. Phys. **47**, 2, 113, 1814.
96) P. Chappuis, Wied. Ann. **12**, 160, 1881.
97) Joulin, Ann. chim. phys. (5) **22**, 397, 1881.
98) Kayser, Wied. Ann. **12**, 526, 1881.
99) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II 3, 232. Leipzig 1906.
100) Favre, C. r. **39**, 729, 1854; Ann. chim. phys. (5) **1**, 209, 1874.
101) J. Dewar, Ann. chim. phys. (8) **3**, 5, 1904.
102) S. Valentiner und R. Schmidt, Drudes Ann. **18**, 189, 1905.
103) A. Wohl und M. S. Losanitsch, Ber. **38**, 4150, 1905.
104) Ida F. Homfrey, Chem. News **96**, 93, 1907.
105) S. Lagergren, Bih. K. Svenska Vet.-Ak. Hand. **242**, Nr. 2, 4, 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 174, 1900.
106) H. Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 385, 1906.
107) G. C. Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 86, 1895.
108) P. Farup, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 293, 1906.
109) Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie. 5. Aufl. S. 305, 314, 1907.
110) W. Brühl, Ztschr. f. phys. Chemie **7**, 4, 1891.
111) Henrichsen, Wied. Ann. **34**, 180, 1888; **45**, 38, 1892.
112) Perkin, Soc. **45**, 466, 1884; **65**, 26, 1894; **69**, 1237, 1896.
113) Th. Schloesing, C. r. **122**, 398, 1896.
114) Lorié, Ch. C. **1901**, II, 500.
115) A. Baginsky, Ztschr. f. physiol. Chem. **12**, 457, 1888.
116) N. Kurnakow, Ch. C. **1903**, I, 193.
117) B. Franke, Journ. prakt. Chem. (2) **37**, 91, 113, 1888.
118) Pebal, Lieb. Ann. **118**, 27, 1861.
119) Bone und Jordan, Chem. News **74**, 268, 1896; Proc. Chem. Soc. **17**, 102, 1901.
119a) Bone u. Coward, Journ. Chem. Soc. **93**, 1975, 1908.
119b) Mayer, Ztschr. f. Elektroch. **12**, 788, 1906.
120) M. Mayer und V. Altmayer, Ber. **40**, 2134, 1907.
121) Berthelot, Ann. chim. phys. **1905**, 6, 183.
121a) Mayer u. Altmayer, Ber. **41**, 3062, 3074, 1908.
122) Sabatier und Senderens, C. r. **134**, 514, 1902.
123) W. Mecklenburg, Naturw. Rundsch. **20**, 609, 1905.
124) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **51**, 48, 1857; **53**, 69, 1858.
125) H. Jahn, Ber. **13**, 127, 1880.
126) Brodie, Proc. Roy. Soc. **21**, 245, 1872.
127) Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **11**, 561, 1887.
128) H. Moissan, Bull. (3) **11**, 1012, 1894; **15**, 1285, 1896; **17**, 15, 1897; C. r. **121**, 498, 1895.
129) Moissan und Étard, Ann. chim. phys. (7) **17**, 429, 1897.
130) Lebeau, C. r. **121**, 498, 1895.
131) Gladstone und Tribe, Soc. **45**, 154, 1884.
132) Bone und Wheeler, Trans. Chem. Soc. **81**, 541, 1902; **83**, 1074, 1903.
133) Ladenburg und Krügel, Ber. **32**, 1820, 1899.
134) Lassar-Cohn, Ann. **251**, 357, 1889.
135) E. Berl, Ber. **37**, 325, 1904.
136) Ciamician und Silber, Ber. **36**, 1575, 1903.
137) Cailletet, C. r. **85**, 1016, 1877.
137a) S. Wroblewski, C. r. **99**, 136, 1884.
138) K. Olszewski, C. r. **100**, 940, 1885.
139) J. Dewar, Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1885.
140) K. Olszewski, Wied. Ann. **31**, 58, 1887.

141) Regnault, Mém. d. l'acad. **26**, 1, 1862.
142) S. Lussana, Cim. (3) **36**, 5, 1894.
143) Capstick, Proc. Roy. Soc. **54**, 101, 1893.
144) J. Thomsen, Ber. **15**, 3000, 1893; Thermochem. Untersuch. II, 97.
145) Berthelot und Matignon, Ann. chim. phys. (6) **30**, 555, 1893.
146) R. Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Ausgabe, 214.
147) F. Henrich, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 435, 1892.
148) L. W. Winkler, Ber. **34**, 1417, 1904.
149) A. Christoff, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 622, 1906.
150) Villard, C. r. **106**, 1602, 1888; Ann. chim. phys. (7) **11**, 289, 1897.
151) S. Gniewosz und A. Walfisz, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 70, 1888.
152) L. T. Wright, Journ. Chem Soc. **47**, 200, 1885.
152a) W. Bone u. H. F. Coward, Proc. Chem. Soc. **24**, 167, 1908; Trans. Chem. Soc. **93**, 1197, 1908.
153) A. Lydow und M. Kusnezow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 940, 1906; Ch. C. **1906**, I, 329.
154) Buff und Hofmann, Journ. Chem. Soc. **12**, 283, 1860.
155) Berthelot, C. r. **126**, 567, 1898.
156) Mixter, Am. Journ. Science (4) **4**, 51, 1897.
157) Otto, Ann. chim. phys. (7) **13**, 112, 1898.
158) Phillips, Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 219, 1894.
159) Denham, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 1202, 1905.
160) H. E. Armstrong, Journ. Chem. Soc. **83**, 1088, 1903.
161) Mallard und Le Chatelier, Bull. soc. chim. (2) **39**, 373, 1883.
162) Emich, Mon. **19**, 299, 1898.
163) N. Teclu, Journ. f. prakt. Chem. (2) **75**, 212, 1907.
164) Freyer und V. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 35, 1893.
165) Mallard und Le Chatelier, C. r. **91**, 827, 1890.
166) S. Cooke, Chem. News **58**, 130, 1888.
167) Schlegel, Lieb. Ann. **226**, 133, 1884.
168) R. A. Worstall, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 245, 1899.
169) Cl. Winkler, Ztschr. f. analyt. Chem. **28**, 269, 1889.
170) L. M. Dennis und C. G. Hopkins, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 179, 1899.
171) H. Drehschmidt, Ber. **21**, 3242, 1888.
172) A. Classen, Ausgew. Method. d. anal. Chem. II, 713, 1903.
173) Erlenmeyer, Bunte, Lieb. Ann. **168**, 64, 1873; **192**, 244, 1878.
174) Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 389, 1897.
175) J. B. Senderens, C. r. **144**, 381, 1109, 1907.
176) H. Moissan, Bull. Soc. Chim. **17**, 15, 1897; C. r. **127**, 914, 1898.
177) Berthelot, Lieb. Ann. **108**, 194, 1857.
178) Olszewski, Monatshefte **8**, 69, 1887.
179) Olszewski, C. r. **99**, 133, 1884.
180) St. v. Wroblewski, Monatshefte **6**, 214, 1885.
181) Travers und Senter, Travers, Untersuchung von Gasen 1905, S. 274.
182) Van der Waals, Beibl. **4**, 704, 1880.
183) J. Dewar, Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884.
184) Cailletet, C. r. **94**, 1224, 1882.
185) Cailletet und Mathias, C. r. **94**, 1563, 1882; **102**, 1202, 1886.
186) Olszewski, Phil. Mag. **39**, 188, 1895.
187) Baynes, Nature **22**, 186, 1880; vgl. van't Hoff, Vorlesungen III, 11.
188) L. Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 354, 1884.
189) Mascart, Landolt-Börnstein, III. Aufl., S. 690.
190) Coblentz, Phys. Rev. **20**, 273, 1905.
191) A. Wüllner, Wied. Ann. **4**, 340, 1878.
192) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen II, 97.
193) Winkler, Landolt-Börnstein, III. Aufl., S. 604.
194) Villard, Ann. chim. phys. (7) **11**, 289, 1897.
195) Villard, Chem. News **78**, 297, 1898.
196) Day, Amer. Chem. Journ. **8**, 159, 1886.

197) Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. **30**, 138, 1897.
198) De Wilde, Ber. **7**, 354, 1874.
199) Sabatier und Senderens, C. r. **124**, 616, 1358, 1904, 1897; **131**, 267, 1900.
200) Sabatier, Ann. chim. phys. (4) 340, 1905.
201) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **9**, 431, 1866.
202) Frankland, Chem. Soc. **45**, 34, 1884.
203) V. Meyer und Münch, Ber. **26**, 2421, 1893.
203a) Bone u. Drugman, Journ. Chem. Soc. **89**, 677, 1906.
204) Bone und Wheeler, Journ. Chem. Soc. **85**, 1637, 1904.
205) Schützenberger, Bull. Soc. Chim. **31**, 482, 1879.
206) Berthelot, Lieb. Ann. **150**, 373, 1869.
207) Butlerow, Gorjainow, Ber. **6**, 196, 1873.
208) K. A. Hofmann und J. Sand, Ber. **33**, 1340, 2692, 1900.
209) J. Sand, Ber. **34**, 1385, 2906, 2910, 1904; Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 237, 1907.
210) J. Sand und F. Breest, Ztschr. f. phys. Chem. **59**, 424, 1907.
210a) Mc Intosh, Journ. Phys. Chem. **11**, 307, 1907.
211) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **67**, 52, 1863; (4) **9**, 413, 1866; **13**, 143, 1868.
212) Rieth, Ztschr. f. Chem. **1867**, S. 599.
213) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **13**, 143, 1868.
214) Lepsius, Ber. **23**, 1638, 1890.
215) Bone u. Jerdan, Journ. Chem. Soc. **71**, 41, 1897.
216) v. Wartenberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 310, 1907.
217) Kletzinský, Ztschr. f. Chem. **1866**, S. 127.
218) Sawitsch, Jahresberichte **1861**, S. 646.
219) Cazeneuve, Bull. Soc. Chem. **41**, 106, 1884.
220) Sabanejew, Lieb. Ann. **216**, 262, 1883.
221) Mouneyrat, Bull. (3) **19**, 184, 1898.
222) Kekulé, Lieb. Ann. **131**, 85, 1864.
223) Wöhler, Lieb. Ann. **124**, 220, 1862.
224) Moissan, Bull. (3) **15**, 1285, 1896.
225) Bergé u. Reichler, Bull. (3) **17**, 219, 1897.
226) Ullmann, C. **1898** II, S. 909; **1901** I, S. 79.
227) Keppeler, Journ. f. Gasbel. **45**, 777, 1902.
228) Travers, Untersuchung von Gasen (1905), S. 52.
229) Cailletet, C. r. **85**, 851, 1877.
230) Ansdell, Proc. Roy. Soc. **29**, 209, 1879.
231) Villard, C. r. **120**, 1262, 1895.
232) Kuenen, Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 667, 1897.
233) Ladenburg u. Krügel, Ber. **33**, 638, 1900.
234) Maneuvrier u. Fournier, C. r. **124**, 183, 1897.
235) Mixter, Amer. Journ. Science, Silliman (4) **12**, 347, 1901.
236) Mascart, C. r. **78**, 86, 1874.
237) Coblentz, Astrophys. Journ. **20**, 207, 1904.
238) P. Baccei, Nuovo Cim. (4) **9**, 177, 1899.
239) Winkler, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 352, 1906; Landolt-Börnstein, III. Aufl., S. 604.
240) Claude u. Heß, C. r. **124**, 626, 1897.
241) Claude, C. r. **128**, 303, 1899.
242) d'Arsonval, C. r. **133**, 980, 1901.
243) Berthelot u. Vieille, C. r. **124**, 988, 1897.
244) Garelli u. Falciola, Atti R. Acad. Linc. (5) **13** I, 115, 1904.
245) Berthelot u. Le Chatelier, C. r. **129**, 427, 1899.
246) Pring u. Hutton, Trans. Chem. Soc. **89**, 1591, 1906.
247) Berthelot, C. r. **93**, 616, 1881.
248) Berthelot u. Vieille, C. r. **124**, 1000, 1897; **128**, 777, 1899.
249) Berdenich, Journ. f. Gasbel. **41**, 290, 1898.
250) Erdmann u. Köthner, Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 48, 1898.
251) Bone u. Wilson, Proc. Chem. Soc. **1898**, S. 155.
252) Berthelot, C. r. **111**, 471, 1890; **126**, 567, 1898.

252a) M. S. Losanitsch Br. **40**, 4656, 1907.
253) Moissan u. Moureu, C. r. **122**, 1240, 1896.
254) Alexander, Ber. **32**, 2381, 1899.
255) Destrem, C. r. **99**, 138, 1884.
256) Sabatier u. Senderens, C. r. **131**, 40, 1900; **134**, 1185, 1902.
257) Römer, Lieb. Ann. **233**, 183, 1886.
258) Mouneyrat, Bull. (3) **19**, 440, 1898.
259) Noyes u. Tucker, Amer. Chem, Journ. **19**, 123, 1897.
259a) Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 97, 1905.
260) Sabanejeff, Lieb. Ann. **178**, 118, 1875.
261) Keiser, Amer. Chem. Journ. **21**, 261, 1899.
262) Zeisel, Lieb. Ann. **191**, 372, 1878.
263) Muthmann, Ber. **31**, 1880, 1898.
264) Schroeter, Ber. **31**, 2189, 1898. Lieb. Ann. **303**, 114, 1898.
265) Berthelot, C. r. **127**, 908, 1898; **128**, 336, 1899.
266) Desgrez, Bull. soc. chim. (3) **11**, 362, 1894.
267) Bone u. Andrew, Trans. Chem. Soc. **87**, 1244, 1905.
268) Violle, C. r. **122**, 79, 1896.
269) Mejer Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 274, 1903.
270) Nichols, Journ. Frankl. Institute **150**, 356, 1900; Phys. Rev. **10**, 234, 1900.
271) Stewart, Phys. Rev. **13**, 257, 1891.
271a) F. Haber, Ztschr. f. Elektroch. **14**, 572, 1908.
271b) L. Kuckel, Österr. chem. Ztg. (2) **19**, 117, 1907.
272) Le Chatelier, C. r. **121**, 1144, 1895.
273) Nichols, Phys. Ztschr. **2**, 221, 1901.
274) V. Meyer u. Münch, Ber. **26**, 2421, 1893.
275) Bone u. Cain, Trans. Chem. Soc. **71**, 26, 1897.
276) Bone u. Andrew, Trans. Chem. Soc. **87**, 1232, 1905.
277) A. Frank, Ztschr. f. angew. Chem. **1905** II, S. 1733.
278) V. Meyer u. Saam, Ber. **30**, 1939, 1897.
279) Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 681, 1901.
280) Billitzer, Monatshefte **23**, 199, 1902. [Amer. Chem. Journ. **18**, 375, 1896.
281) Bredig u. Usoff, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 116, 1896; Jones u. Allen,
282) Billitzer, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 535, 1902.
283) Moissan, C. r. **127**, 911, 1899; **136**, 1217, 1903.
284) Laue u. de Bourgade, D.R.P. 100775 (1897); C. **1899** I, S. 766.
285) Eidmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **59**, 1, 1899.
285a) H. Erdmann, Ztschr. f. anal. Chem. **46**, 125, 1907.
285b) O. Makowka, Ztschr. f. anal. Chem. **46**, 145, 1907.
286) Kutscheroff, Ber. **14**, 1539, 1881.
287) K. A. Hofmann, Ber. **31**, 2212, 2783, 1898; **37**, 4459, 1904.
288) Biltz u. Mumm, Ber. **37**, 4417, 1904.
289) Chevastelon, C. r. **127**, 68, 1898; **130**, 1634, 1901; **132**, 1489, 1901.
290) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **23**, 32, 1901.
291) Ilosvay u. Ilosva, Ber **32**, 2697, 1899.
292) Tucker u. Moody, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 671, 1901.
293) Chevastelon, C. r. **125**, 245, 1897.
294) Nernst, Göttinger Nachrichten **1906**, Heft 1, S. 33.
295) v. Wartenberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 310, 1907; Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 366, 1907.
296) v. Than, Ber. **15**, 2790, 1882.
297) Mallard u. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. (2) **39**, 374, 1883.
298) Michelson, Wied. Ann. **37**, 13, 1889.
299) Eugen Meyer, Vortrag Naturf.-Vers. Breslau 1904.
300) Nernst, Vortrag Vers. Deutsch. Ingenieure Magdeburg 1905.
301) Häusser, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleißes **1905**, S. 295; **1906**, S. 37.
302) Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., **1907**, S. 658.
303) Ferchland u. Vahlen, Arch. exp. Pathol. u. Pharm. **48**, 106, 1902; **49**, 245, 1903.

304) F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen 1904, S. 282. Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 571, 1908.
305) Allner, Journ. f. Gasbel. **48**, 1035, 1057, 1081, 1107, 1905; Diss. Karlsruhe 1905.
306) Michelson, Wied. Ann. **37**, 16, 1889.
307) Haber u. Richardt, Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 53, 1904.
308) Kurlbaum, Phys. Ztschr. **3**, 187, 1901.
309) Lummer u. Pringsheim, Phys. Ztschr. **3**, 233, 1901.
310) Nichols, Physical. Review **10**, 234, 1900.
311) Stewart, Physical. Review **16**, 123, 1903.
312) W. Hittorf, Wied. Ann. **7**, 587, 1879; **19**, 73, 1883.
313) W. Siemens, Wied. Ann. **18**, 311, 1882.
314) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45**, 428, 1892.
315) Fredenhagen, Ann. d. Phys. **20**, 133, 1906.
316) E. Baur, Spektroskopie und Kolorimetrie, Leipzig **1907**, S. 32.
317) Vgl. Pringsheim, Rapp. Congr. Phys. Paris **2**, 121, 1900.
318) Féry, C. r. **137**, 909, 1903.
319) Günther, Wied. Ann. **2**, 477, 1878.
320) Waggener, Wied. Ann. **58**, 579, 1896.
321) Nichols, Journ. Frankl. Instit. **150**, 374, 1900.
322) White u. Traver, Journ. Soc. Chem. Ind. **1902**, 1012.
323) Nernst u. v. Wartenberg, Verh. d. phys. Ges. Berlin **8**, 48, 1906.
324) Teclu, Journ. prakt. Ch. (2) **44**, 246, 1891.
325) Smithells u. Ingle, Journ. Chem. Soc. London **61**, 204, 1902.
326) Fredenhagen, Phys. Ztschr. **8**, 404, 1907.
327) Smithells, Phil. Mag. (5) **39**, 132, 1895.
328) Mache, Ann. d. Phys. **10**, 408, 1903.
329) Davidson, Phys. Ztschr. **7**, 108, 1906.
329a) Tufts, Phys. Review **22**, 193, 1906.
330) A. Smithells, Naturw. Rundsch. **22**, 609, 1907; Chem. News Nr. 2489.
331) Teclu, Journ. f. prakt. Chem. (2) **69**, 359, 1904.
332) Ost, Lehrb. d. techn. Chem., 6. Aufl., 1907, S. 336.
333) Moissan, C. r. **110**, 276, 951, 1890; Bull. soc. chim. (3) **3**, 242, 1890; **29**, 8, 1903.
334) Collie, Journ. Chem. Soc. Lond. **55**, 110, 1889; **85**, 1317, 1904.
335) Müller u. Crumps, Chem. News **356**, 154, 1866.
336) Weber, Bull. soc. chim. (2) **7**, 487, 1867.
337) Morel, C. r. **84**, 1460, 1877.
338) Friedel u. Silva, Bull. soc. chim. (2) **17**, 537, 1872.
339) Rathke, Techn. Jahresber. **1870**, S. 57.
340) Hofmann, Lieb. Ann. **115**, 264, 1860.
341) Lößner, Journ. f. prakt. Chem. (2) **13**, 418, 1876.
342) Aronheim, Ber. **9**, 1788, 1876.
343) Hentschel, Journ. f. prakt. Chem. (2) **36**, 306, 1877.
344) Mouneyrat, Bull. soc. chim. (3) **19**, 262, 1898.
344a) P. Breteau, Journ. Pharm. et Chim. (6) **28**, 110, 1908.
345) Urbain, Chem.-Ztg. **26**, 1086, 1902.
346) Thorpe, Journ. Chem. Soc. Lond. **37**, 141, 1880.
347) Pierre, Ann. chim. phys. (3) **33**, 199, 1851.
348) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 441, 1896.
349) Young, Journ. Chem. Soc. Lond. **59**, 37, 1891; Chem. News **78**, 200, 1898.
350) Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690, 1895.
351) v. Zawitzki, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 129, 1900.
352) Schreinemakers, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 445, 1904.
353) Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 183, 1880; **33**, 319, 1882.
354) Young, Phil. Mag. **1900**, S. 291.
355) Pawlewski, Ber. **16**, 2623, 1883.
356) Schmidt, Lieb. Ann. **266**, 266, 1891.
357) Vespignani, Gazz. chim. **33**, 73, 1903.
358) Richards u. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 408, 1904.
359) Tammann, Wied. Ann. **66**, 489, 1898.

360) Amagat, Jahresberichte **1887**, S. 150.
361) Hirn, Ann. chim. phys. (4) **10**, 80, 1867.
362) Berthelot u. Matignon, Ann. chim. phys. (6) **28**, 134, 1893.
363) Thomsen, Ber. **15**, 3000, 1882.
364) Winkelmann, Wied. Ann. **9**, 208, 358, 1880.
365) Wirtz, Wied. Ann. **40**, 446, 1890.
366) Beckmann u. Stock, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 107, 1895.
367) Gladstone, Journ. Chem. Soc. Lond. **49**, 623, 1886.
368) Turner, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 385, 1900.
369) Drude, Ann. d. Phys. **8**, 336, 1902.
370) Abney, Proc. Roy. Institut 1882.
371) Russell u. Lapraik, Journ. Chem. Soc. Lond. **39**, 168, 1881.
372) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**, 71, 1883.
373) Villard, Ann. chim. phys. (7) **11**, 289, 1897.
374) Gustavson, Jahresberichte **1872**, S. 216.
375) Erdmann, Ber. **26**, 1993, 1893.
376) Demarçay, C. r. **104**, 111, 1887.
377) Quantin, C. r. **104**, 223, 1887; **106**, 1074, 1888.
378) Delafontaine u. Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 532, 1896.
379) Klason, Ber. **20**, 2376, 1887.
380) Walfisz, Bull. soc. chim. (3) **7**, 256, 1893.
381) Sandmann, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 543, 1902.
382) Chablay, C. r. **140**, 1262, 1905.
383) v. Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 209, 1903.
384) Städel u. Hahn, Ber. **11**, 1788, 1878.
385) Müller, Journ. Pharm. (3) **45**, 285, 1864.
386) Faraday, Phil. Trans. **1**, 47, 1821.
387) D.R.P. 154657 (1906); Chem.-Ztg. **31**, 1095, 1907.
388) Berthelot u. Jungfleisch, Lieb. Ann. Suppl. **7**, 252, 1870.
389) Bolas, Groves, Journ. Chem. Soc. **8**, 161, 1870; **9**, 775, 1871.
390) Schwarz, zitiert nach Roozeboom, Phasenlehre I, 127.
391) Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 664, 1899.
392) Lemoult, Bull. soc. chim. (3) **33**, 193, 1905.
392a) J. Wright Laurie, Amer. Chem. Journ. **36**, 487, 1906.
393) Gustavson, C. r. **78**, 1126, 1874.
394) Moissan, C. r. **113**, 19, 1891.
395) Moissan, Bull. soc. chim. (3) **7**, 111; 1892.
396) Maquenne, Bull. soc. chim. (3) **7**, 777, 1892.
397) Biltz, Ber. **30**, 1200, 1897.
398) V. Meyer u. Pemsel, Ber. **29**, 1411, 1896.
399) Maquenne u. Taine, Apothekerzeitung **8**, 613, 1893.
400) Schenck u. Litzendorff, Ber. **37**, 3453, 1904.
401) Biltz u. Küppers, Ber. **37**, 4415, 1904.
402) Nef, Lieb. Ann. **298**, 341, 1897.
403) Baeyer, Ber. **18**, 2275, 1885.
404) Berthelot u. Péan de St. Gilles, Ann. chim. phys. **65**, **66**, 1862; **68**, 1863.
405) K. Jahn, Ber. **22**, 989, 1889.
406) Brodie, Proc. Roy. Soc. **22**, 172, 1873.
407) Losanitsch u. Jovitschitsch, Ber. **30**, 136, 1897.
408) de Hemptinne, Bull. Ac. Roy. Belg. **34**, 269, 1897.
409) Bach, C. r. **126**, 479, 1898; Ber. **37**, 3985, 1904.
410) Chapman u. Holt, Chem. Soc. Lond. **87**, 916, 1905.
411) Berthelot, C. r. **126**, 609, 1898.
412) Loeb, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 745, 1905.
412a) Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc. **77B**, 369; **78B**, 318, 1906.
412b) E. Baur, Ztschr. f. phys. Chem. **62**, 706, 1908.
413) Baeyer, Ber. **3**, 63, 1870.
414) Euler, Ber. **37**, 3411, 1904; Ch. C. **1905** I, 941.
415) Cambier u. Brochet, C. r. **119**, 604, 1894; **122**, 201, 1896.

416) Kekulé, Ber. **25**, 2435, 1892.
417) Harries, Ber. **34**, 635, 1901.
418) Delépine, C. r. **124**, 1525, 1897.
419) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 187, 1903.
420) Auerbach u. Barschall, Arb. aus d. Kais. Ges.-Amt Berlin **22**, Heft 3, 1905; **27**, Heft 1, 1907.
421) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34, 1881.
422) Hans u. Astrid Euler, Ber. **38**, 2551, 1905.
423) Auerbach, Ber. **38**, 2833, 1905.
424) A. W. Hofmann, Ber. **1**, 200, 1868; **2**, 152, 1869.
425) Pratesi, Gazz. chim. ital. **14**, 139, 1885.
426) Hollmann, Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 129, 1903.
427) Bone u. Smith, Journ. Chem. Soc. Lond. **87**, 910, 1905.
428) Geisow, Ber. **37**, 515, 1904.
429) C. Allan Seyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1227, 1907.
430) Oechsner de Conninck, Rev. gén. d. chim. pure et appl. **8**, 347, 1905.
431) Vanino, Pharm. Centr. **40**, 101, 1899; Ch. C. **1899** I, 710.
432) Manget u. Marion, C. r. **135**, 584, 1902.
433) Bonnet, Amer. Chem. Soc. **27**, 601, 1905.
433a) E. Feder, Arch. d. Pharm. **245**, 25, 1907.
433b) Polenske, Arb. Kais. Ges.-Amt **22**, 657, 1905.
434) Legler, Ber. **16**, 1333, 1883.
435) Lösekamm, Ber. **22**, 1565, 1889.
436) Eschweiler, Ber. **22**, 1929, 1889.
437) A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. (3) **27**, 1212, 1902.
438) Romijn, Ztschr. f. analyt. Chem. **36**, 18, 1897.
438a) Fresenius und Grünhut, Zeitschr. f. anal. Chem. **44**, 13, 1905.
439) Kolbe u. Schmidt, Lieb. Ann. **119**, 251, 1861.
440) Moissan, C. r. **134**, 261, 1902; **136**, 723, 1903.
441) Losanitsch u. Jovitschitsch, Ber. **30**, 136, 1897.
442) Loeb, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 749, 1905.
443) Berthelot, Lieb. Ann. **97**, 125, 1856.
444) Geuther, Lieb. Ann. **202**, 317, 1880.
445) Merz u. Tibiriçá, Ber. **13**, 718, 1880,
446) R. Schiff, Ber. **19**, 561, 1886.
447) Kahlbaum, Ber. **16**, 2476, 1883; Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 34, 1894.
448) Richardson, Journ. Chem. Soc. Lond. **49**, 769, 1886.
449) Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 433, 1891.
450) Heilborn, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 613, 1891.
451) Pettersson u. Ekstrand, Ber. **13**, 1191, 1880.
452) Massol u. Guillot, C. r. **121**, 208, 1895.
453) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **37**, 461, 1853.
454) Brown, Journ. Chem. Soc. Lond. **83**, 987, 1903.
455) Raoult, C. r. **122**, 1175, 1896.
455a) Bineau, Ann. chim. phys. (3) **18**, 1846.
455b) W. Gibbs, Sill. Journ. **18**, 277, 1879.
456) Bruni u. Berti, Rend. Ac. Linc. **9**a, 393, 1900.
457) Pettersson, Journ. f. prakt. Chem. **24**, 129, 1881.
458) Berthelot, C. r. **78**, 716, 1874.
459) Raoult, Ann. chim. phys. (6) **2**, 66, 1884.
460) Zanninovich-Tessarin, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 251, 1896.
461) Berthelot u. Matignon, Ann. chim. phys. (6) **27**, 310, 1892.
462) Thomsen, Thermochem. Untersuch. IV, S. 187.
463) Jahn, Wied. Ann. **37**, 417, 1889.
464) Landolt, Pogg. Ann. **122**, 545, 1864.
465) Abney u. Festing, Phil. Trans. **172** III, 887, 1881.
466) Spring, Bull. Acc. Belg. (3) **32**, 43, 1896.
467) Hartley u. Huntington, Phil. Trans. **170** I, 257, 1879.
468) Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.

469) Drude, Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 297, 1897.
470) Ramsay u. Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 470, 1893.
471) Eötvös, Wied. Ann. **27**, 452, 1886.
472) Roscoe, Lieb. Ann. **125**, 320, 1863.
473) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34, 1881.
474) Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 174, 1889.
475) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 3, 1890.
476) Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 85, 1895.
477) Fanjung, Ztschr. f. phys. Chem. **14**, 696, 1894.
478) Otten, zit. nach Landolt-Börnstein, Phys.-ch. Tab. III, 741.
479) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 503, 1892.
480) v. Steinwehr, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 185, 1901.
481) Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 237, 1894.
482) Francke, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 480, 1895.
483) Kohlrausch, Wied. Ann. **66**, 785, 1898.
484) Jones, Ann. d. Phys., Boltzmann-Festschrift, 105, 1904.
484a) Haehn, Ber. **39**, 1703, 1906.
485) Deville u. Debray, C. r. **78**, 1782, 1874.
486) Schade, Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 17, 1907.
487) Dumas u. Stas, Lieb. Ann. **35**, 138, 1840.
488) Merz u. Weith, Ber. **15**, 1507, 1882.
488a) Auerbach u. Plüddemann. Arb. Kais. Gesundh.-Amt **30**, 178, 1909.
489) Thorn, Journ. f. prakt. Chem. (2) **8**, 182, 1874.
490) Drechsel, Lieb. Ann. **146**, 140, 1868.
491) Liebig, Lieb. Ann. **113**, 246, 1860.
492) Volhard, Lieb. Ann. **158**, 118, 1871.
493) Radziszewski, Ber. **18**, 355, 1885.
494) Geuther, Lieb. Ann. **111**, 174, 1859.
495) Clarke, Ber. **12**, 1399, 1879.
496) Lescoeur, C. r. **104**, 1799, 1887.
497) Reichardt, Jahresberichte, **1864**, S. 371.
498) Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **19**, 58, 1890.
499) Villier, Bull. Soc. Chim. (2) **33**, 415, 1880.
500) Péter, Bull. Soc. Chim. (2) **38**, 406, 1882.
501) Schmidt, Ber. **17**, 1742, 1884.
502) Gay-Lussac, Lieb. Ann. **1**, 20, 1832.
503) Siegfried, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 543, 1885.
504) de Heen, Ber. **16**, 2655, 1883.
505) Heß, Wied. Ann. **35**, 425, 1888.
506) Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **40**, 204, 1889; **55**, 263, 1897.
507) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 297, 1875.
508) Thomsen, Thermochem. Untersuch. II, 289.
509) Jahn, Wied. Ann. **37**, 435, 1889.
510) Jorissen u. van de Stadt, Journ. f. prakt. Chem. (2) **51**, 106, 1896.
511) Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **40**, 204, 1889.
512) Jorissen, Maandbl. v. Naturw. **1894**, Nr. 1.
513) Alluard, C. r. **59**, 500, 1869.
514) Henry, C. r. **99**, 1157, 1884.
515) Lamoureux, C. r. **128**, 999, 1899.
516) Abegg u. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 474, 1899.
517) Schäfer, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 293, 1905.
518) Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 281, 1889.
519) Kohlrausch, Kohlrausch-Holborn, Leitfähigkeit.
520) Loomis, Wied. Ann. **60**, 547, 1897.
521) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 503, 1892.
522) Schall, Ztschr. f. phys. Chem. **14**, 707, 1894.
523) Zelinsky u. Krapiwin, Ztschr. f. phys. Chem. **21**, 47, 1896.
524) Trevor, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 338, 1892.
525) Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 385, 1893.

526) Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 237, 1894.
527) Magini, Nuovo Cim. (5) **6**, 343, 1903.
527a) G. Lemoine, C. r. **144**, 357, 1907.
527b) G. Bredig u. D. M. Lichty, Ztschr. f. Elektroch. **12**, 459, 1906; D. M. Lichty, Journ. of Phys. Chem. **11**, 225, 1907.
528) Seekamp, Lieb. Ann. **122**, 113, 1862.
529) Fay, Amer. Chem. Journ. **18**, 269, 1896.
530) Charles, C. r. **71**, 226, 1870.
531) de Hemptinne, Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 298, 1898.
532) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 315, 1891.
533) Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 153, 1898.
534) Garrard, Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 214, 1899.
536) Åkerberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 161, 1902.
537) Weigert, Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 543, 1907.
540) Hempel, Mém. sur l'emploie de l'acide oxalique dans le dosage des liqueurs titrés. Lausanne 1853.
541) Harcourt u. Esson, Phil. Trans. **156**, 193, 1866.
542) Ehrenfeld, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 117, 1903.
543) Luther u. Schilow, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 790, 1903.
544) Schilow, Ber. **36**, 2735, 1903.
545) Skrabal, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 1, 1904.
546) Niepce u. Corvisart, Lieb. Ann. **122**, 113, 1862.
547) Riegler, Ztschr. f. anal. Chem. **35**, 522, 1896.
548) Jorissen, zitiert nach Eder, Photochemie 1906, S. 349.
549) Duclaux, C. r. **103**, 1010, 1886.
550) Richardson, Journ. Chem. Soc. Lond. **65**, 450, 1894.
551) Richards u. Stull, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 944, 1902.
552) Roloff, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 327, 1894.
553) Lemoine, C. r. **116**, 981, 1893; **118**, 525, 1894.
554) Marchand, zitiert nach Eder, Photochemie 1906; S. 43.
555) Eder, Wien. Akad. Ber. (2) **80**, 1879.
556) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. (2) **8**, 77, 1873.
557) Paul u. Krönig, Ztschr. f. phys. Chem. **21**, 437, 1896.
558) Gooch u. Peters, Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 185, 1899.
559) Dupré u. Müller, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 1244, 1903.
560) Sörensen, Ztschr. f. analyt. Chem. **36**, 639, 1897.
561) Lassone, Mém. Acad. Paris, 1776.
562) Moissan, C. r. **135**, 1085, 1903.
563) Ramsay u. Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 442, 1897.
564) Loeb, Ber. **34**, 915, 1901.
565) Thorpe, Proc. Chem. Soc. **19**, 14, 1903.
566) Köhler, Ber. **11**, 265, 1883.
567) Eilvart, Chem. News **52**, 183, 1885.
568) Desgrez, C. r. **125**, 780, 1897.
569) Stubenrauch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **1898**, S. 737.
570) Petersen, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 698, 1900.
571) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62**, 204, 1897.
572) Leduc, C. r. **115**, 1072, 1892; **126**, 413, 1896.
573) A. Jaquerod u. F. Perrot, C. r. **140**, 1542, 1905.
574) V. Regnault, Pogg. Ann. **57**, 118, 1842.
575) Natterer, Pogg. Ann. **94**, 436, 1855.
576) Loschmidt, Wien, Akad. Ber. **61**, (2) 367; **62**, 468, 1870.
577) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., III. Aufl., S. 375.
578) Berthelot, C. r. **140**, 1286, 1905.
579) Wroblewski u. Olszewski, C. r. **96**, 1140, 1226, 1883.
580) Wroblewski, C. r. **98**, 985, 1884; Monatshefte **6**, 236, 1885.
581) Olszewski, C. r. **99**, 706, 1884.
582) Travers, Untersuchung von Gasen 1905, S. 276.
583) E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Trans. Chem. Soc. **81**, 919, 1902.

584) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1, 1876.
587) Vieille, C. r. **96**, 1358, 1883; Bull. soc. chim. **41**, 561, 1884.
588) A. Wüllner, Wied. Ann. N. F. **4**, 331, 1878.
589) Cazin, Ann. de chim. (3) **56**, 206, 1862.
590) Leduc, C. r. **127**, 659, 1898.
591) Thomsen, Thermochem. Untersuch. **2**, 289.
592) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **13**, 14, 1878; **20**, 260, 1880; **23**, 177, 1881.
593) Berthelot u. Matignon, Ann. chim. phys. (6) **30**, 555, 1893.
594) Mascart, Landolt-Börnstein, III. Aufl., S. 690.
595) Perreau, Ann. chim. phys. (7) **7**, 289, 1896.
596) Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 403, 1875.
597) W. W. Coblentz, Phys. Review **20**, 273, 1905.
598) Ångström, Ofversigt kongl. Acad. Vet. **1893**, S. 389.
599) H. Kauffmann, Ber. **35**, 473, 1902.
600) F. Henrich, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 435, 1892.
601) L. W. Winkler, Ber. **34**, 1408, 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 345, 1906.
602) G. Just, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 342, 1901.
603) F. W. Skirrow, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 139, 1902.
604) A. Christoff, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 622, 1906.
605) Whatmough, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 129, 1901.
606) Valerius, C. r. Acad. Belg. (2) **38**, 1874, Nr. 12.
607) A. Colson, C. r. **132**, 467, 1901.
608) Nicloux, C. r. **126**, 746, 1898.
609) A. Gautier, C. r. **126**, 793, 931, 1898.
610) Phillips, Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 243, 1894.
611) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **21**, 205, 1900.
612) H. Moissan, C. r. **134**, 261, 1902.
613) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **46**, 477, 1856; (7) **21**, 205, 1900.
614) Wöhler, Lieb. Ann. **49**, 361, 1851.
615) Brodie, Lieb. Ann. **113**, 358, 1860.
616) Lerch, Lieb. Ann. **124**, 20, 1862.
617) Berthelot, Bull. (2) **5**, 1, 1866.
618) Losanitsch u. Jovitschitsch, Ber. **30**, 135, 1897.
619) Berthelot, C. r. **110**, 509, 1890.
620) Schützenberger, C. r. **110**, 560, 681, 1890.
621) de Hemptinne, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **34**, 269, 1897.
622) Sarreau und Vieille, C. r. **105**, 1225, 1887.
623) Leblanc, C. r. **30**, 483, 1850.
624) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **46**, 488, 1856; (7) **23**, 32, 1901.
625) Hammerl, C. r. **89**, 97, 1879.
626) Drehschmidt, Ber. **21**, 2158, 1888.
627) Jones, Amer. Chem. Journ. **22**, 287, 1899.
628) Harnitz-Harnitzsky, Ber. **9**, 1608, 1876.
629) Schützenberger, Bull. soc. chim. **14**, 17, 1870.
630) Fink, C. r. **126**, 646, 1898.
631) J. A. Müller, Bull. (3) **21**, 472, 1899; **29**, 24, 1903.
632) Harbeck und Lunge, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 50, 1898.
633) Hüfner, C. **1895**, II, 308; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**, 87, 1902.
634) Berthelot, C. r. **109**, 776, 1889.
635) P. Giacoso, Atti R. Acad. Torino **38**, 864, 1902—1903.
636) P. Giacoso, Atti R. Acad. Torino **39**, 421, 1904; Abstr. Chem. Soc. **86** II, 429, 1904.
637) G. Linossier, C. r. Soc. Biol. **5**, 565, 1889; C. r. **108**, 820, 1889.
638) Senter, Ztschr. f. phys. Chem. **51**, 594, 1905.
639) Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig 1901.
640) Cl. Winkler, Ztschr. f. anal. Chem. **28**, 275, 1889.
641) H. W. Vogel, Ber. **10**, 792, 1428, 1877; **11**, 236, 1878.
642) Gréhant, C. r. **113**, 289, 1891.
643) Cl. Winkler, Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., 1901, 84.

644) Smits, Raken, Terwogt, Ztschr. f. angew. Chem. **1900**, 1002.
645) Lavoisier, Mém. de l'Acad. Roy. des Sciences **1781**, 448.
646) G. F. Armstrong, Proc. Roy. Soc. London **30**, 343, 1880.
647) E. Aubin, C. r. de l'Acad. des Sciences **92**, 1229, 1881; **93**, 797, 1881.
648) H. Carleton Williams, Chem. News **76**, 209, 1897.
649) Dumas, C. r. de l'Acad. des Sciences **94**, 589, 1882.
650) E. A. Letts und R. F. Blake, Chem. Centralbl. **1900** I, 1198.
651) H. F. Heller, Journ. Franklin Institute **154**, 47, 1902.
652) Risler, C. r. de l'Acad. des Sciences **94**, 1390, 1882.
653) Högbom, Svensk Kemisk Tidskrift **6**, 196, 1894; Chem. Centralbl. **1897** I, 452.
654) W. Spring und L. Roland, Chem. Centralbl. **1886**, 81.
655) Sv. Arrhenius, Kosmische Physik II, 477.
656) Travers, Untersuchung von Gasen, S. 48.
657) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **62**, 204, 1897.
658) Leduc, C. r. de l'Acad. des Sciences **126**, 413, 1898.
658a) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 256, 1862.
659) Andrews, Phil. Mag. (5) **1**, 78, 1876; Phil. Trans. **178**, 57, 1888.
660) Braun, Ann. d. Phys. **34**, 943, 1888.
661) Dixon und Peterkin, Journ. Chem. Soc. London **75**, 613, 1895.
662) V. Regnault, Pogg. Ann. **57**, 118, 1842.
663) Th. Andrews, Phil. Mag. (5) **1**, 78, 1876; (5) **3**, 63, 1877.
664) P. Chappuis, Trav. et Mém. du Bureau intern. des Poids et Mes. **13**, 199, 1903; Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 3. Aufl., 216.
665) Crookes, C. r. **92**, 862, 1881.
666) Loschmidt, Wien. Akad. Ber. **61**, 367; **62**, 468, 1870.
667) Hagenbach, Wied. Ann. **65**, 673, 1898.
668) Hüfner, Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 277, 1898.
669) Grunmach, Phys. Ztschr. **6**, 795, 1905.
670) Winkelmann, Wied. Ann. **44**, 177, 429, 1891.
671) Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.
672) Eckerlein, Ann. d. Phys. **3**, 120, 1900.
673) E. Pauli, Drudes Ann. **23**, 907, 1907.
674) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 229, 1847.
675) Roth, Wied. Ann. **11**, 1, 1880.
676) Amagat, Ann. chim. phys. (5) **22**, 353, 1881; (6) **29**, 68, 508, 1893; C. r. **111**, 871, 1890.
677) Andrews, Phil. Trans. Roy. Soc. London **159**, 575, 1869; Ostwalds Klassiker Nr. 132.
678) Faraday, Phil. Trans. **113**, 160, 1823; **135**, I, 155, 1845.
679) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 335, 1862.
680) Cailletet, Arch. de Genève **66**, 16, 1878.
681) Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 387, 1897.
682) Kuenen und Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 156, 1902.
683) Amagat, C. r. de l'Acad. des Sciences **113**, 446, 1891; **114**, 1322, 1892.
684) Zeleny und Smith, Phys. Ztschr. **7**, 667, 1906.
684a) Nernst, zitiert nach anderer Quelle.
684b) E. Falck, Physikal. Zeitschrift **9**, 433, 1908.
685) Andrews, Trans. Roy. Soc. **166**, 421, 1876.
686) Cailletet und Mathias, C. r. **85**, 851, 1877.
687) Amagat, C. r. **114**, 1093, 1892.
688) Chappuis, C. r. **118**, 976, 1894.
689) Dewar, Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884.
690) Sarreau, C. r. **94**, 639, 718, 1882; **101**, 1145, 1885.
691) Goebel, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 471, 1904.
692) Jamin, C. r. **96**, 1448; **97**, 10, 1883.
693) Cailletet und Colardeau, C. r. **108**, 1280, 1889.
694) Wesendonck, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 262, 1894.
695) Verschaffelt, Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 160; **31**, 97, 1899.
696) Keesom, Diss. Leiden 1904.

697) Andrews, Trans. Roy. Soc. **178 A**, 45, 1887.
698) Tsuruta, Phil. Mag. (5) **36**, 438, 1893.
699) Lala, C. r. **111**, 819, 1890.
700) Blümcke, Wied. Ann. **34**, 10, 1888.
701) R. Pictet, Wied. Ann. **34**, 734, 1888.
702) F. Caubet, C. r. **130**, 828, 1900; Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 284, 1902.
703) F. Caubet, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 101, 1904.
704) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 538, 1880.
705) Ansdell, Proc. Roy. Soc. **34**, 113, 1882.
706) Van der Waals, Kontinuität **1**, 142. Leipzig 1881.
707) Kuenen, Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 678, 1897.
708) Cailletet und Hautefeuille, C. r. **92**, 901, 1881.
709) Kuenen, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 38, 1893; Arch. néerl. (2) **1**, 331, 1898.
710) Centnerszwer und Zoppi, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 689, 1906.
711) Amagat, C. r. **114**, 1093, 1892.
712) Cailletet und Mathias, Journ. de Phys. (2) **5**, 549, 1886.
713) Behn, Ann. d. Phys. (4) **3**, 733, 1900.
714) Gore, Phil. Trans. Roy. Soc. **1861**, 85.
715) Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 538, 1890.
716) Cailletet, C. r. **92**, 840, 1881; **108**, 1280, 1889.
717) Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 387, 1897.
718) Doelter, N. Jahrbuch f. Mineralogie **1890**, I, 118.
719) Büchner, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 665, 1906.
720) Verschaffelt, Verslagen kon. Akad. van Wetenschappen **4**, 74, 1895/96.
721) Tammann, Wied. Ann. **68**, 571, 629, 1899.
722) Landolt, Ber. **17**, 309, 1884.
723) Loir und Drion, C. r. **52**, 748, 1861.
724) Villard und Jarry, C. r. **120**, 1413, 1895.
725) Hausknecht, Ber. **24**, 1031, 1891.
726) Moissan, Bull. soc. chim. (3) **27**, 420, 1902.
727) Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte II, 340, 1904.
728) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 1, 1862.
729) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1, 1876.
730) L. Holborn und L. Austin, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1905**, 175.
731) L. Holborn und F. Henning, Ann. d. Phys. **23**, 841, 1907.
732) Joly, Phil. Trans. **182**, 73, 1892; Proc. Roy. Soc. **55**, 390, 1894.
733) Mallard und Le Chatelier, C. r. **93**, 962, 1014, 1076, 1881; **104**, 1780, 1887; Wied. Beibl. **14**, 364, 1890.
734) Berthelot und Vieille, Ann. chim. phys. (6) **4**, 13, 1885.
735) D. Clerk, Haber, Thermodynamik 1905, S. 209.
736) Langen, Forschungsarbeiten des Vereins deutscher Ingenieure 1903, Heft 8.
737) Sarreau und Vieille, C. r. **95**, 26, 1882; **102**, 1054, 1886.
738) Joly, Proc. Roy. Soc. **48**, 441, 1890.
740) Cazin, Ann. chim. phys. (3) **56**, 206, 1862; **104**, 1759, 1887.
741) Roentgen, Pogg. Ann. **148**, 380, 1873.
742) P. A. Müller, Ber. **16**, 214, 1883.
743) Maneuvrier und Fournier, C. r. **123**, 228, 1896.
744) Lummer und Pringsheim, Wied. Ann. **64**, 555, 1898.
745) Dulong, Pogg. Ann. **16**, 438, 1829.
746) Masson, Ann. chim. phys. **53**, 277, 1853.
747) Wüllner, Wied. Ann. **4**, 321, 1878.
748) J. Webster Low, Wied. Ann. **52**, 640, 1894.
749) Capstick, Proc. Roy. Soc. **57**, 322, 1895.
750) Amagat, C. r. **121**, 862, 1895.
751) Dieterici, Ann. d. Phys. **12**, 171, 1903.
752) U. Behn, Ann. d. Phys. **1**, 275, 1900.
753) Favre, Lieb. Ann. **92**, 194, 1854; C. r. **39**, 729, 1854.
754) Kuenen und Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 622, 1902.

755) Du Bois und Wills, Beibl. **24**, 428, 1900.
756) Cailletet und Mathias, Journ. de phys. (2) **5**, 562, 1886; **6**, 414, 1887.
757) Chappuis, C. r. **106**, 1007, 1888.
758) Mathias, C. r. **109**, 472, 1889.
759) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 408, 1852.
760) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen II, 283.
761) Berthelot und Petit, Ann. chim. phys. (6) **18**, 89, 98, 1889.
762) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **13**, 11, 1878; **23**, 177, 1881.
763) Koch, Ann. d. Phys. **17**, 770, 1905.
764) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 353, 1884.
765) L. Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 403, 1875.
766) Klemenčič, Wien. Ber. **91** (2), 712, 1885.
767) Linde, Wied. Ann. **56**, 546, 1895.
768) Liveing und Dewar, Phil. Mag. (5) **26**, 286, 1888.
769) P. Baccei, Nuovo Cim. (4) **9**, 177, 1899.
770) Ångström, Wied. Ann. **39**, 267, 1890.
771) Paschen, Wied. Ann. **50**, 409, 1893; **51**, 1, 40; **52**, 209; **53**, 334, 1894.
772) Rubens und Aschkinaß, Wied. Ann. **64**, 584, 1898.
773) Rubens und Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897.
774) Rubens und Aschkinaß, Wied. Ann. **65**, 241, 1898.
775) Arrhenius, Phil. Mag. (5) **41**, 237, 1896; Ann. d. Phys. **4**, 690, 1901; Lehrbuch der kosm. Physik II, 514.
776) Tyndall, Phil. Trans. **152**, I, 59, 1862.
777) Ångström, Öfvers. k. Vet. Akad. Förh. **47**, 331, 1890; Ann. d. Phys. **3**, 720, 1900; **6**, 163, 1901.
778) J. Koch, Öfvers. k. Vet. Akad. Förh. **58**, 331, 1901.
779) Cl. Schäfer, Ann. d. Phys. **16**, 93, 1905. (Vgl. dort die Literatur.)
780) Kreusler, Ann. d. Phys. **6**, 412, 1901.
781) V. Schumann, Smithon. Contrib. to Knowl. 1413, 1903.
782) Elster und Geitel, Phys. Ztschr. **5**, 11, 1903.
783) Strutt, Proc. Roy. Soc. **68**, 126, 1901.
784) Bunsen, Gasometrische Methoden.
785) Bohr und Bock, Wied. Ann. **44**, 318, 1891.
786) St. v. Wroblewski, Wied. Ann. **18**, 290, 1883.
787) Hantzsch und Vogt, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 731, 1901.
788) Blümcke, Wied. Ann. **23**, 412, 1884.
789) Geffken, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 270, 1904.
790) Hempel und Seidel, Ber. **31**, 2997, 1898.
791) Villard, C. r. **119**, 368, 1894; Ann. Phys. Chim. (7) **11**, 289, 1897.
792) Henrich, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 435, 1892.
793) Bohr, Ann. d. Phys. **1**, 244, 1900.
794) O. Müller, Wied. Ann. **37**, 24, 1889.
795) Emslander und Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 317, 1904.
796) Langer, Z. f. d. gesamte Brauwesen **1883**, 329, 351.
797) Gniewosz und Walfisz, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 70, 1888.
798) Woukoloff, C. r. **108**, 674; **109**, 61, 1889.
799) Garelli und Falciola, Atti R. Acad. Linc. (5) **13**, I, 110, 1904.
800) R. Bunsen, Wied. Ann. **20**, 555, 1883; **22**, 145, 1884.
801) H. Kayser, Wied. Ann. **21**, 495; **23**, 416, 1884.
802) H. Krause, Wied. Ann. **36**, 923, 1889.
803) Pfeiffer, Wied. Ann. **23**, 625, 1884.
804) F. W. Knox, Wied. Ann. **54**, 44, 1894.
805) Walker und Cormack, Journ. Chem. Soc. **77**, 8, 1900.
806) Walker, Journ. Chem. Soc. **83**, 182, 1903.
807) Bodländer, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 23, 1900.
808) Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 174, 1893.
809) Kohlrausch und Heydweiller, Wied. Ann. **53**, 209, 1894.
810) Mc Coy, Am. Chem. Journ. **29**, 437, 1903.
811) Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 679, 1903.

812) Cameron und Briggs, Journ. phys. Chem. **5**, 537, 1901.
813) Ballo, Ber. **15**, 3003, 1882.
814) Goldammer, Ch. C. **1890**, I, 467.
815) Marie und Marquis, C. r. **122**, 137, 1896; **138**, 367, 694, 1904.
816) Meunier, C. r. **137**, 1264; **138**, 502, 1904.
817) Moore, Am. Chem. Soc. **26**, 959, 1904.
818) Grünhut, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 569, 1904.
819) Hoeber, Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 572, 1903.
820) Coehn und Jahn, Ber. **37**, 2836, 1904.
821) Ehrenfeld, Ber. **38**, 4138, 1905.
822) Haber und Tołłoczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
823) Constam und Hanssen, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 137, 445, 1897/98.
824) Salzer, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 901, 1902.
825) Landolt und Börnstein, III. Aufl., 446.
826) H. Moissan, C. r. **134**, 261, 1902.
827) Pfeffer, Pflanzenphysiologie.
828) Engelmann, Bot. Ztg. **1883**, Nr. 1 und 2; **1884**, Nr. 6 u. 7.
829) Friedel, C. r. **133**, 840, 1900.
830) Herzog, Ztschr. f. physiol. Chem. **35**, 459, 1902.
831) Baeyer, Ber. **3**, 66, 1870.
831a) Th. Bokorny, Arch. f. d. ges. Physiologie **125**, 467, 1908.
832) Erlenmeyer, Ber. **10**, 634, 1877.
833) Johannsen, Ann. Agronom. **11**, 409, 1885.
834) Gabrielle L. C. Matthaei, Proc. Roy. Soc. **72**, 355, 1903.
835) Kanitz, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 689, 1905.
836) Euler, Ber. **37**, 3411, 1904.
837) Moody, Proc. Chem. Soc. **19**, 157, 1903.
838) Whitney, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 394, 1903.
839) G. Just, Ber. **40**, 3695, 1907.
840) Barillé, C. r. **137**, 566, 1903.
841) Hamburger, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 113, 1903 (Ref.).
842) Wright, Proc. Roy. Soc. **55**, 279, 1894.
843) Mohr, Ber. **35**, 1024, 1902.
844) Delage, C. r. **135**, 570, 605, 1902.
845) Viguier, C. r. **136**, 1687, 1903.
846) Bodländer, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 185, 1905.
847) Bach, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 373, 1897; Ch. C. **1897**, II, 828.
848) v. Hansen, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 445, 1897.
849) Tanatar, Ber. **32**, 1544, 1899.
850) Tanatar, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 952, 1903; Ch. C. **1903**, I, 494.
851) Bauer, D. R.-P. 145746; Ch. C. **1903**, II, 1034.
852) Le Chatelier, Ann. des Mines (8) **13**, 274, 1888; Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 782, 1888.
853) Ste Claire-Deville, Lieb. Ann. **134**, 124; **135**, 94, 1865.
854) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. R. Oldenbourg, München u. Berlin, 1905, S. 157; Thermodynamics of Technical Gas-Reactions, London 1908, S. 317.
855) Trevor uud Kortright, Amer. Chem. Journ. **16**, 618, 1894.
856) Mallard und Le Chatelier, Ann. des Mines. (8) **4**, 379, 599, 1883.
857) V. Meyer und Langer, Pyrochemische Untersuchungen. 1885.
858) Böttcher, Dissertation. Dresden 1900.
859) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 623, 1903.
860) A. Jaquerod und F. L. Perrot, C. r. **140**, 1542, 1905.
861) L. Loewenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 715, 1906.
862) W. Nernst und H. v. Wartenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 548, 1906.
863) W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 5. Aufl., 679.
864) O. Hahn, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 737, 1904.
865) J. Langmuir, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **28**, 1357, 1906.
866) Henry, Phil. Trans. 1800.

867) Buff und Hofmann, Soc. **12**, 293, 1860.
868) H. B. Dixon und H. F. Lowe, Soc. **47**, 571, 1885.
869) J. N. Collie, Proc. Chem. Soc. **17**, 168, 1902.
869a) Chapneau, Chadwick, Bamsbottom, Trans. Chem. Soc. **91**, 942, 1907.
869b) Cameron u. Ramsay, Trans. Chem. Soc. **93**, 967, 1998.
869c) Holt u. Hopkinson, Phil. Mag. (6) **16**, 92, 1908.
869d) Holt, Trans. Chem. Soc. **95**, 30, 1909.
870) W. A. Jones, Amer. Chem. Journ. **30**, 40, 1903.
871) E. E. Waters, Amer. Chem. Journ. **30**, 50, 1903.
872) Leeds, Ber. **12**, 1836, 1879; Chem. News **48**, 25, 1883.
873) E. Baumann, Ber. **17**, 283, 1884.
874) M. Traube, Ber. **15**, 2854, 1882; **16**, 123, 1883.
875) F. Richardt, Anorg. Chem. **38**, 69, 1904.
876) Mixter, Am. Journ. Science (Sill.) (4) **4**, 51, 1897.
877) A. de Hemptinne, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 18, 1903.
878) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **21**, 205, 1900.
879) Hélier, Ann. chim. phys. (7) **10**, 521, 1897.
880) H. Kühl, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 385, 1903.
881) M. Bodenstein und F. Ohlmer, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 166, 1905.
882) Dixon, Ber. **38**, 2426, 1905. Zusammenfassung. Phil. Trans. **184**, 97, 1893; **200**, 315, 1903.
883) Dixon, Proc. Roy. Soc. **37**, 59, 1884.
884) L. Meyer, Ber. **19**, 1066, 1886,
885) M. Traube, Ber. **18**, 1890, 1885.
886) Dixon, Chem. Soc. **49**, 94, 1886.
887) H. E. Armstrong, Chem. Soc. **49**, 112, 1886.
888) Baker, Chem. News **69**, 270, 1894.
889) Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 5. Aufl., 689.
890) Dixon, Chem. News **46**, 151, 1882.
891) Mallard und Le Chatelier, C. r. **91**, 825, 1880.
892) Le Chatelier und Boudouard, C. r. **126**, 1344, 1898.
893) Emich, Wien. Monatshefte **19**, 299, 1898.
893a) Falk, Ann. d. Phys. **24**, 471, 1907.
894) Mallard und Le Chatelier, Bull. (2) **29**, 2, 98, 268, 369, 1883.
895) W. Michelson, Wied. Ann. **37**, 19, 1889.
896) Nernst, Lehrbuch der theor. Chem., 5. Aufl., 684.
897) Ste. Claire-Deville, C. r. **59**, 873; **60**, 317, 1864.
898) Lowthian Bell, Journ. Chem. Soc. (2) **7**, 203, 1869.
899) Boudouard, Ann. chim. phys. (7) **24**, 5, 1901. Zusammenfasssung.
900) A. Smits und L. K. Wolff, Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 199, 1903.
901) C. L. Jungius, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 368, 1904.
902) R. Schenck und F. Zimmermann, Ber. **36**, 1231, 3663, 1903.
903) Farup, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 276, 1906.
903a) Cameron u. Ramsay, Proc. Chem. Soc. Lond. **24**, 132, 08.
904) Bodländer, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 833, 1902.
905) Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 5. Aufl., 697, 1907.
906) F. Haber u. A. Moser, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 593, 1905.
907) J. Lang, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 172, 1888.
908) Bunsen, Lieb. Ann. **85**, 136, 1853.
909) Horstmann, Ber. **10**, 1627, 1877; Lieb. Ann. **190**, 228, 1878.
910) Harries, Journ. f. Gasbel. u. Wass. **41**, 712, 1894.
911) Boudouard, Bull. (3) **25**, 484, 1901.
912) Hahn, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 705; **44**, 513, 1903; **48**, 735, 1904.
913) Hoitsema, Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 686, 1898.
914) Luggin, Journ. f. Gasbel. **1898**, 713.
915) Jüptner, Verh. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Breslau 1904, II, 121, 135; Chem.-Ztg. **28**, 902, 1904.
916) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 385, 1901.
917) Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 854, 1902.

918) Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 42, 1897.
919) Barnes und Veesenmeyer, Ztschr. f. angew. Chem. **1895**, 101.
920) R. Mond, Electrician **1895**, 309.
921) Bucherer, Elektrotechn. Ztschr. **1895**, 502, 597; siehe außerdem die Zusammenstellung bei
922) F. Haber, Grundriß der techn. Elektrochemie **1898**, 191.
923) F. Haber und L. Bruner, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 697, 1904; **12**, 78, 1906.
924) F. Haber, Österr.-Ungar. Patent; Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 795, 1906.
925) Diels und Wolf, Ber. **39**, 689, 1906.
926) Diels und Meyerheim, Ber. **37**, 355, 1907.
927) Michael, Ber. **39**, 1915, 1906.
928) Brodie, Lieb. Ann. **169**, 270, 1873.
929) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) **26**, 101, 1876.
929a) F. Henle, Lieb. Ann. **350**, 330, 1906.
930) Davy, Phil. Trans. **144**, 1812.
931) Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 259, 1903.
932) Dyson und Harden, Journ. Chem. Soc. London **83**, 201, 1903.
933) Schlegel, Lieb. Ann. **226**, 158, 1884.
934) Paternò, Gaz. chim. ital. **8**, 233, 1878.
935) Schützenberger, C. r. **69**, 352, 1869.
936) Hofmann, Lieb. Ann. **70**, 139, 1849.
937) Gustavson, Ber. **5**, 30, 1872.
938) Emmerling und Lengyel, Ber. **2**, 547, 1869; Lieb. Ann. Suppl. **7**, 105, 1869.
939) H. Erdmann, Ber. **26**, 1990, 1893.
940) Gautier, C. r. **101**, 1161, 1885.
940a) H. Erdmann, Lieb. Ann. **362**, 148, 1908.
941) Dulong, Ann. chim. phys. (2) **31**, 154, 1826.
942) Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 55, 744, 1907.
943) Thomsen, Ber. **16**, 2619, 1883.
944) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **17**, 129, 1879.
945) Berthelot, Bull. Soc. Chim. **13**, 9, 1870.
946) Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 371, 1901.
947) M. Bodenstein u. G, Dumont, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 437, 1908.
947a) W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1, S. 31.
948) Schiel, Lieb. Ann. Suppl. **2**, 311, 1862/63.
949) Emmerling, Ber. **13**, 873, 1880.
950) Besson, Bull. soc. chim. (3) **13**, 445, 1895.
951) v. Bartal, Lieb. Ann. **345**, 334, 1906; Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 152, 1907.
952) v. Than, Lieb. Ann. Suppl. **5**, 236, 1867.
953) Berthelot, C. r. d. l'Acad. des Sciences **96**, 298, 1883.
954) Armstrong, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 712, 1869.
955) Gautier, C. r. d. l'Acad. des Sciences **107**, 911, 1888.
956) S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 138, 1897.
957) Salomon, Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 476, 1872.
958) Nuricsán, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2967, 1891.
959) Klason, Journ. prakt. Chem. (2) **36**, 64, 1887.
960) Ilosvay, Bull. Soc. Chim. Paris (2) **37**, 294, 1882.
961) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. Suppl. **1**, 26, 59, 1861/62.
962) W. Hempel, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 865, 1901.
963) F. Weigert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1007, 1903.
964) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **26**, 470, 1872.
965) Winkler, Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, III. Aufl., S. 602.
966) J. Thomsen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2619, 1883; Ztschr. f. phys. Chem. **52**, 348, 1905.
967) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **17**, 129, 1879.
968) J. H. van't Hoff, Ansichten über die organ. Chem. II, 144.
969) E. J. Russell, Journ. Chem. Soc. London **77**, 361, 1900.
970) G. Buchböck, Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 123, 1897; **34**, 229, 1900.

971) Witzek, Journ. f. Gasbel. **46**, 21, 1903.
972) Bender, Lieb. Ann. **148**, 138, 1868.
973) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **14**, 205, 1898.
974) Emmerling und Lengyel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 546, 1869.
975) Lampadius, Gehlens n. allg. Journ. Chem. **11**, 192, 1796.
976) Went, Ber. Dtsch. bot. Ges. **14**, 158, 1896; Chem. Centr. **1896**, II. 114.
977) Taylor, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 679, 982, 1903.
978) F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 399, 1903.
979) Chenevier, Ztschr. f. analyt. Chem. **31**, 68, 1892.
980) Allary, Bull. Soc. Chim. Paris (2) **35**, 491, 1881.
981) Obach, Journ. prakt. Chem. (2) **26**, 281, 1882.
982) Sidot, C. r. de l'Acad. des Sciences **69**, 1356, 1869.
983) M. v. Unruh, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 407, 1902.
984) Friedburg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1616, 1875; Chem. News **47**, 52, 1883.
985) Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 19, 1868.
986) Thorpe, Journ. Chem. Soc. London **37**, 364, 1880.
987) Buff, Lieb. Ann. Suppl. **4**, 129, 150, 1866.
988) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867.
989) Winkelmann, Pogg. Ann. **150**, 592, 1873.
990) Ramsay, Journ. Chem. Soc. London **35**, 463, 1879.
991) Friedburg, Chem. News **48**, 37, 1883.
992) Zecchini, Gazz. chim. ital. **27**, I. 358, 1897.
993) Pierre, Lieb. Ann. **56**, 139, 1845.
994) Hirn, Ann. chim. phys. (4) **10**, 32, 1866.
995) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 339, 1862.
996) A. Jarolimek, Monatshefte f. Chemie **4**, 193, 1883.
997) W. Ramsay und S. Young, Journ. Chem. Soc. London **47**, 653, 1885.
998) G. Guglielmo, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1892**, II, 210.
999) V. und C. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 2257, 1879.
1000) Schiff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2761, 1881.
1001) Nasini, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2878, 1882.
1002) Arctowski, Ztschr. f. anorg. Chem. **6**, 255, 1894.
1003) v. Zawidzki, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 129, 1900.
1004) J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. London **33**, 314, 1882.
1005) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. **22**, 411, 1821.
1006) Hannay und Hogarth, Journ. Chem. Soc. London **30**, 178, 1880.
1007) Galitzine, Ann. d. Phys. **41**, 620, 1891.
1008) Avenarius, Pogg. Ann. **151**, 303, 1874.
1009) G. Carrara und A. Coppadoro, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 379, 1903.
1010) Wroblewski und Olszewski, C. r. de l'Acad. des Sciences **96**, 1142, 1883.
1011) Holborn und Wien, zitiert: Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 80, 1903.
1012) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 1, 262, 1862.
1013) Wirtz, Ann. d. Phys. **40**, 446, 1890.
1014) Winkelmann, Ann. d. Phys. **9**, 208, 358, 1880.
1015) Beckmann, Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 437, 1890.
1016) Hirn, Ann. chim. phys. (4) **10**, 32, 1867.
1017) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **26**, 298, 1888.
1018) Stevens, Ann. d. Phys. (4) **7**, 285, 1902.
1019) H. F. Weber, Ann. d. Phys. **10**, 103, 304, 472, 1880.
1020) Puluj, Wien. Ber. (2) **78**, 279, 1878.
1021) Winkelmann, Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., III. Aufl., S. 374.
1022) Ramsay und Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 433, 1893.
1023) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185** A, 397, 1894.
1024) C. E. Linebarger, Amer. Journ. Science (Silliman) (4) **2**, 331, 1896.
1025) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68, 505, 1893.
1026) H. Draper, Amer. Journ. Science (Silliman) **29**, 269, 1885.
1027) F. F. Martens, Ann. d. Phys. (4) **6**, 631, 1901.
1028) H. Rubens, Ann. d. Phys. **45**, 253, 1892.
1029) E. Flatow, Ann. d. Phys. (4) **12**, 85, 1903.

1030) Berghoff, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 431, 1894.
1031) Lorenz (ber. von J. W. Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 1, 1891).
1032) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **37**, 147, 1884.
1033) Verdet, Ann. chim. phys. (3) **69**, 471, 1863.
1034) Rodger und Watson, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 361, 1896.
1035) P. Drude, Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 267, 1897.
1036) P. Drude, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 946, 1897.
1037) G. Di Ciommo, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 508, 1903. Nuov. Cim. [5] **3**, 97, 1903.
1038) Sidot, C. r. de l'Acad. des Sciences **74**, 179, 1872.
1039) J. Thomsen, Ztschr. f. phys. Chem. **52**, 348, 1905.
1040) Berthelot und Matignon, Ann. chim. phys. (6) **22**, 183, 1891.
1041) Wood, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 692, 1896.
1042) A. Eilvart, Chem. News **52**, 184, 1885.
1043) Schüller, Jahresbericht **1870**, 89.
1044) Marignac, Jahresbericht **1870**, 105.
1045) Winkelmann, Pogg. Ann. **150**, 603, 1873.
1046) Guthrie, Chem. News **50**, 233, 1881.
1047) Brown, Journ. Chem. Soc. London **35**, 547, 1879; **39**, 202, 304, 1881.
1048) Bussy und Buignet, Ann. chim. phys. (4) **4**, 5, 1865.
1049) Tuchschmidt und Follenius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 583, 1871.
1050) Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 433, 1898.
1051) Chancel und Parmentier, C. r. de l'Acad. des Sciences **100**, 773, 1885.
1052) W. Herz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2669, 1898.
1053) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **46**, 490, 1856.
1054) Duclaux, C. r. de l'Acad. des Sciences **64**, 1099.
1055) Villard, Ann. chim. phys. (7) 289, 1897.
1056) Thorpe, Journ. Chem. Soc. London **55**, 220, 1889.
1057) H. B. Dixon und E. J. Russell, Journ. Chem. Soc. London **75**, 600, 1899.
1057a) Nernst, Experimental and theoretical applications of Thermodynamics to Chemistry. London 1907, S. 99.
1058) Arctowski, Ztschr. f. anorg. Chem. **8**, 314, 1895.
1059) Buff und Hofmann, Journ. Chem. Soc. London **12**, 283, 1860.
1060) Berthelot, Bull. Soc. Chim. Paris (2) **11**, 450, 1869; C. r. de l'Acad. des Sciences **67**, 1251, 1868.
1061) Stein, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 316, 1869.
1062) Baudrimont, C. r. de l'Acad. des Sciences **44**, 1000, 1857.
1063) A. Cavazzi, Chem. Centralbl. **1887**, 888.
1064) Jamin und Maneuvrier, C. r. de l'Acad. des Sciences **95**, 6, 1882.
1065) A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 243, 1871.
1066) Lengyel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 55, 1894.
1067) Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 138, 1897.
1067a) M. S. Losanitsch, Ber. **40**, 4656, 1907.
1068) Sidot, C. r. de l'Acad. des Sciences **74**, 179, 1872.
1069) Berthelot, C. r. de l'Acad. des Sciences **126**, 1060, 1898.
1070) Loew, Amer. Journ. Science, Silliman (2) **46**, 363, 1868.
1071) Wulf, Ann. d. Phys. (4) **9**, 946, 1902.
1072) H. C. Dibbits, Pogg. Ann. **122**, 497, 1864.
1073) G. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **30**, 159, 502, 1880.
1074) E. Pringsheim, Ann. d. Phys. **49**, 347, 1893; Drude, Optik, S. 486. Leipzig 1900.
1074a) Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 1, 1905.
1075) Le Chatelier und Boudouard, C. r. de l'Acad. des Sciences **126**, 1510, 1898.
1075a) Bradshaw, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 378, 1907.
1076) K. Kubierschky, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 129, 1901.
1077) N. Smith, Journ. Chem. Soc. **89**, 142, 1906.
1078) J. C. Ritsema, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1495.
1079) Cloëz und Guignet, C. r. de l'Acad. des Sciences **46**, 1110, 1858.
1080) Delachanel und Mermet, C. r. de l'Acad. des Sciences **79**, 1078, 1894.

1081) Armstrong, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 712, 1869.
1082) Schlagdenhauffen, Journ. Pharm. (3) **29**, 401, 1856.
1083) Witzek, Journ. f. Gasbeleuchtung **46**, 21, 1903.
1084) Chancel und Parmentier, C. r. de l'Acad. des Sciences **99**, 892, 1884.
1085) Frémy, C. r. de l'Acad. des Sciences **35**, 27, 1852.
1086) Schützenberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 219, 1869.
1087) Girard, C. r. de l'Acad. des Sciences **43**, 396, 1856.
1088) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **53**, 14, 1858.
1089) H. Jahn, Thermochemie, 2. Aufl. 138.
1090) Schiel, Lieb. Ann. **104**, 223, 1857.
1091) P. Klason, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2376, 1887.
1092) Kolbe, Lieb. Ann. **45**, 43, 1843; **54**, 147, 1845.
1093) Hannay, Chem. News **28**, 254, 1873.
1094) Rathke, Lieb. Ann. **167**, 195, 1873.
1095) Hofmann, Lieb. Ann. **115**, 264, 1860.
1096) Husemann, Lieb. Ann. **117**, 229, 1861.
1097) Carius, Lieb. Ann. **113**, 193, 1866.
1098) Aronheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1788, 1876.
1099) Mouneyrat, Bull. soc. chim. Paris (3) **19**, 262, 1898.
1100) V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 3160, 1894.
1101) Bolas und Groves, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **3**, 508, 1870.
1102) Hell und Urech, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 990, 1882; **16**, 1144, 1883.
1103) W. A. Plotnikow, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1193; **1903**, I, 19.
1104) F. Salomon, Journ. f. prakt. Chemie (2) **6**, 433, 1873.
1105) Albrecht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **3**, 858, 1870.
1106) Blennard, C. r. de l'Acad. des Sciences **87**, 1040, 1878.
1107) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. Suppl. **1**, 26, 59, 1861.
1108) W. Hempel, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 867, 1901.
1109) Liebermann und Seyewitz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 788, 1891.
1110) Sestini, Journ. Chem. Soc. London **17**, 255, 1864.
1111) J. Macagno, Gaz. chim. ital. **10**, 485, 1880.
1112) Schmitz-Dumont, Chem.-Ztg. **21**, 487, 1897.
1113) A. Goldberg, Ztschr. f. angew. Chem. **1899**, 75.
1114) A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1732, 1880.
1115) E. J. Russell, Journ. Chem. Soc. London **77**, 352, 1900.
1116) Morreu, C. r. **48**, 342, 1859.
1117) Wallis, Lieb. Ann. **345**, 353, 1906.
1118) v. Wartenberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 299, 1907.
1118a) Berthelot, C. r. **144**, 354, 1907.
1119) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 390.
1120) Jacquemin, C. r. **100**, 1005, 1885.
1121) V. Meyer und H. Goldschmidt, Ber. **15**, 1164, 1882.
1122) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 229, 1847.
1123) Bunsen, Pogg. Ann. **46**, 101, 1839.
1124) Chappuis und Rivière, C. r. **104**, 1504, 1887.
1125) Faraday, Phil. Trans. **135**, I, 155, 1845.
1126) Dewar, Phil. Mag. (5), **18**, 210, 1885.
1127) Chappuis, C. r. **104**, 897, 1887.
1128) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **18**, 127, 1889.
1129) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 387.
1130) Ketteler, Pogg. Ann. **124**, 390, 1865.
1131) Mascart, Landolt-Börnstein, III. Aufl., 690.
1132) Chappuis und Rivière, C. r. **103**, 38, 1886.
1133) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 350, 1884.
1134) Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503, 1901.
1135) Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 217, 1901.
1136) Amagat, C. r. **68**, 1170, 1869.
1137) Hunter, Ber. **4**, 281, 1871.
1138) Lenard, Ann. d. Phys. [4] **11**, 644, 1903.

1139) Troost und Hautefeuille, C. r. **66**, 795, 1868.
1140) Hittorf, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 616, 1892.
1141) Klason, Journ. f. prakt. Chemie (2) **34**, 152, 1886.
1142) Mulder, Rec. trav. chim. Pays.-Bas **6**, 199, 1887.
1143) P. Schützenberger und L. Schützenberger, C. r. **111**, 774, 1890.
1144) Berthelot, C. r. **95**, 955, 1883.
1145) Smithells, Chem. Soc. London **61**, 204, 1892; **65**, 603, 1894.
1146) Dixon, Journ. Chem. Soc. London **49**, 384, 1886.
1147) Beketoff, Bull. Acad. St. Petersbourg (2) **2**, 175, 1895.
1148) Dixon, Strange, Graham, Soc. **69**, 759, 1896; Phil. Trans. A **200**, 315, [1903.
1149) Moissan, Chimie minérale, II, 324.
1150) Serullas, Ann. chim. phys. **35**, 299, 1827.
1151) Berthelot, C. r. **89**, 2, 1879.
1152) Eidmann, Journ. f. prakt. Chemie (2) **59**, 1, 1899.
1153) Emmerling, Ber. **6**, 1351, 1873.
1154) Radziszewski, Ber. **18**, 355, 1885.
1156) Kunz-Krause, Ztschr. f. angew. Chem. **14**, 652.
1157) Wade, Journ. Chem. Soc. London **81**, 1607, 1613, 1902.
1158) Nef, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1549, 1904.
1159) Kaufler und Pomeranz, Monatshefte **22**, 492, 1904.
1160) Chattaway und Wadmore, Proc. Chem. Soc. **18**, 5, 1902.
1161) Marsh, Proc. Chem. Soc. **18**, 248, 1903.
1162) Löb, Ber. **36**, 3060, 1903.
1163) Hantzsch, Ber. **38**, 1001, 1905.
1164) Greshoff, Ber. **23**, 3537, 1890.
1165) Weber, Biederm. Centralbl. **1883**, 565.
1166) Dewar, Chem. News **39**, 282, 1879.
1167) Bergmann, Journ. f. Gasbel. **1896**, 117.
1168) Roeder und Grünwald, Ch. C. **1902**, II, 235.
1169) Hoyermann, Chem.-Ztg. **26**, 70, 1902.
1170) Mixter, Journ. Amer. Chem. Soc. (4) **10**, 295, 1902.
1171) Berthelot, C. r. **67**, 1141, 1868.
1172) Gruszkiewicz, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 83, 1903.
1173) Figuier, Journ. Pharm. (5) **13**, 314, 1886.
1174) Gow, Electroch. a. Met. Ind. **3**, 472, 1905.
1175) Heinz, Lieb. Ann. **100**, 369, 1856.
1176) Wade und Panting, Proc. Chem. Soc. **97/98**, 49.
1177) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **95**, 136, 1815.
1178) Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 217, 1901.
1179) Tammann, Wied. Ann. **68**, 576, 1898.
1180) Berthelot, C. r. **78**, 716, 1874.
1181) Thomsen, Ber. **13**, 1392, 1880.
1182) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 434, 1875; **23**, 253, 1881.
1183) Thomsen, Thermoch. Unters. II, 389.
1184) Bussy und Buignet, Ann. chim. phys. (4) **3**, 231, 1864.
1185) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 350, 1884.
1186) Schlundt, Journal Phys. Chem. **5**, 157, 1901.
1187) Kahlenberg und Schlundt, Journal Phys. Chem. **6**, 447, 1902.
1188) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **32**, 304, 1885.
1189) Walker und Cormack, Chem. Soc. London **77**, 16, 1900.
1190) Van Laar, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 745, 1893.
1191) Morgan, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 534, 1895.
1192) v. Steinwehr, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 185, 1901.
1193) Abegg und Bodlaender, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
1194) E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie (2) **36**, 292, 1887.
1195) Zincke, Lieb. Ann. **198**, 151, 1879.
1196) Stern, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 513, 1906.
1197) Lapworth, Chem. Soc. London **83**, 995, 1903; **85**, 1206, 1904.
1198) Berthelot, C. r. **128**, 630, 1899.

1199) Gautier, Ann. chim. phys. (4) **17**, 103, 1869.
1200) Claisen und Matthews, Chem. Soc. London **41**, 264, 1882.
1201) Gattermann und Schnitzspahn, Ber. **31**, 1770, 1898.
1202) Lescoeur und Rigaut, C. r. **89**, 310, 1879; Bull. soc. chim. **34**, 473, 1880.
1203) Wippermann, Ber. **7**, 767, 1874.
1204) Lange, Ber. **6**, 99, 1873.
1205) Volhard, Lieb. Ann. **259**, 377, 1890.
1206) Radziszewski, Ber. **18**, 355, 1885.
1207) Gréhant, C. r. **109**, 502, 1889.
1208) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **89**, 334, 1863.
1209) Lewin, Toxikologie, 2. Aufl., 162.
1210) Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **31**, 258, 1899.
1211) Senter, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 257, 1903; **51**, 673, 1905.
1212) Kastle und Loewenhart, Amer. Chem. Journ. **29**, 397, 1903.
1213) Geppert, Ztschr. f. klin. Medizin **15**,
1214) Preiß, Amer. Chem. Journ. **28**, 240, 1902.
1215) Liebig, Lieb. Ann. **61**, 127, 1847.
1216) Vortmann, Wien. Monatsbl. **7**, 416, 1886.
1217) Braun, Ztschr. f. analyt. Chem. **3**, 464, 1864.
1218) Archetti, Chem.-Ztg. **26**, 555, 1902.
1219) Liebig, Lieb. Ann. **77**, 102, 1851.
1220) Meineke, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 157, 1893.
1221) Fordos und Gelis, Journ. f. prakt. Chemie (2) **59**, 255, 1899.
1222) Herapath, Journ. f. prakt. Chemie (2) **60**, 242, 1899.
1223) Berthollet, Ann. chim. phys. **1**, 35, 1789.
1224) Serullas, Pogg. Ann. **21**, 495, 1831.
1225) Wöhler, Lieb. Ann. **73**, 219, 1850.
1226) Cahours und Cloëz, Lieb. Ann. **90**, 97, 1854.
1227) Langlois, Ann. chim. phys. (3) **61**, 481, 1861.
1228) Martius, Lieb. Ann. **109**, 79, 1859.
1229) Gautier, Lieb. Ann. **141**, 122, 1867.
1230) Held, Bull. soc. chim. (3) **17**, 287, 1897.
1231) Hantzsch und Mai, Ber. **28**, 2471, 1895.
1232) Moissan, Traité de chim. minérale II, 339.
1233) Regnault, Jahresberichte **1863**, 65, 70, 74.
1234) Würtz, C. r. **24**, 436, 1847.
1235) Salet, C. r. **60**, 535, 1865; Bull. soc. chim. (2) **4**, 105, 1865.
1236) Lemoult, Ann. chim. phys. (7) **16**, 338, 1899.
1237) Colson, Ann. chim. phys. (7) **12**, 231, 1897.
1238) Nef, Lieb. Ann. **287**, 296, 1895.
1239) Liebig, Lieb. Ann. **34**, 609, 1840.
1240) A. W. Hofmann, Lieb. Ann. **67**, 129, 1867.
1241) Cannizzaro, C. r. **32**, 62, 1851.
1242) Cahours, Lieb. Ann. **90**, 91, 1873.
1243) Strakosch, Ber. **5**, 694, 1872.
1244) Weith und Schroeder, Ber. **7**, 843, 1874.
1245) J. Traube, Ber. **18**, 461, 1885.
1246) Diels, Ber. **32**, 692, 1899.
1247) Beilstein, Lieb. Ann. **116**, 357, 1860.
1248) Fock, Ber. **19**, 2063, 1886.
1249) Bineau, Ann. chim. phys. **68**, 424, 1838; **70**, 254, 1839.
1250) Nencki, Ber. **9**, 247, 1876.
1251) Mulder, Rec. **5**, 84, 1886.
1252) Berthelot, C. r. **73**, 448, 1871; Ann. chim. phys. (3) **5**, 433, 1875.
1253) Ponomarew, Ber. **18**, 3261, 1885.
1254) Merz und Weith, Ber. **16**, 2894, 1883.
1255) Davy, Gilb. Ann. **54**, 383, 1816.
1256) Seubert und Pollard, Ber. **23**, 1062, 1890.
1257) Linnemann, Lieb. Ann. **120**, 36, 1861.

1258) E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie (2) **36**, 292, 1887.
1259) Kastle und Mary Clark, Amer. Chem. Journ. **30**, 87, 1903.
1260) Meineke, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 157, 1893.
1261) Langlois, Ann. chim. phys. (3) **60**, 220, 1860.
1262) Klason, Journ. f. prakt. Chemie (2) 34, 1886.
1263) Nef, Lieb. Ann. **287**, 296, 1895.
1264) Troost und Hautefeuille, C. r. **67**, 1195, 1869.
1265) Berthelot, C. r. **123**, 337, 1896.
1266) Liebig und Wöhler, Ann. Phys. Chem. **20**, 393, 1830.
1267) Walker, Journ. Chem. Soc. London **67**, 746, 1895; Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 207, 1902.
1268) Walker und Appleyard, Journ. Chem. Soc. London **69**, 193, 1896.
1269) Fawsitt, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 601, 1902; Journ. Chem. Soc. London **85**, 1581, 1904; **87**, 494, 1905.
1270) Walker und Kay, Journ. Chem. Soc. London **71**, 507, 1897.
1271) van't Hoff, Stud. Chem. Dyn. **1896**, 178; Vorlesungen I, 21.
1272) Troost und Hautefeuille, Ann. Scient. École Normale (2) **2**, 266, 1868.
1273) Weltzien, Lieb. Ann. **132**, 222, 1864.
1274) Basarow, Ber. **4**, 409, 1871.
1275) Mellor, Ztschr. f. analyt. Chem. **40**, 17, 1901.
1276) Troost und Hautefeuille, C. r. **69**, 49, 1869.
1277) Lemoult, Ann. chim. phys. (7) **16**, 338, 1899.
1278) Hartley, Proc. Chem. Soc. **15**, 46, 1899; **16**, 129, 1900.
1279) Bouchardat, Lieb. Ann. **154**, 354, 1870.
1279a) Th. Zerewitinoff, Ber. **41**, 2241, 1908.
1280) Smolka, Monatshefte **8**, 65.
1281) Würtz, Lieb. Ann. **64**, 307, 1847.
1282) Schroeder, Ber. **13**, 1072, 1880.
1283) Troost und Hautefeuille, C. r. **67**, 1345, 1868.
1284) Lemoult, C. r. **121**, 351, 1895.
1284a) H. Schiff, Lieb. Ann. **291**, 376, 1896.
1285) Nef, Lieb. Ann. **280**, 303, 1894.
1286) Scholl, Ber. **33**, 51, 1900; **34**, 1441, 1901; **36**, 10, 1903.
1286a) H. Wieland, Ber. **40**, 418, 1907.
1287) Scholvien, Journ. f. prakt. Chemie (2) **32**, 461, 1885.
1288) vgl. Beckmann, Ber. **19**, 993, 1886.
1289) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **21**, 565, 1880.
1290) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Bd. IV.
1291) Porret, Gilb. Ann. **53**, 184, 1816.
1292) A. Rosenheim u. R. Levy, Ber. **40**, 2176, 1907.
1293) Joannes, C. r. **94**, 797, 1882.
1294) Wells, Amer. Chem. Journ. **28**, 245, 1902.
1295) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II, 1, 730.
1296) Rudolphi, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 393, 1895.
1297) Kohlrausch u. v. Steinwehr, Sitz.-Ber. K. preuß. Ak. d. Wiss. **26**, 581, 1902.
1298) Klason, Journ. f. prakt. Chemie (2) **36**, 57, 1887; **38**, 383, 1888.
1299) Kastle und Smith, Amer. Chem. Journ. **32**, 376, 1904.
1300) A. W. Hofmann, Ber. **1**, 179, 1867.
1301) Conroy, Heslop, Shores, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 320, 1904.
1302) Chattaway und Stevens, Journ. Chem. Soc. **71**, 607, 883, 1897.
1303) Hofmann, Ber. **13**, 1851, 1880; **18**, 2201, 1885.
1304) Florain, Gaz. médic. de Paris **1889**, 317.
1305) Alt, Ber. **22**, 3258, 1889.
1306) Rupp und Schiedt, Ber. **35**, 2191, 1902.
1307) Thiel, Ber. **35**, 2766, 1902.

Kolloider Kohlenstoff.

Der erste, welcher ein Sol des Kohlenstoffs beobachtet hat, ist Degen[1]). Er erwähnt in seiner Dissertation, daß beim Versuche, die Bredigsche Metallzerstäubung am Platin in Alkohol durchzuführen, sich dem Platinhydrosole stets Kohlenstoff beimischt. Das Alkosol enthält sogar mehr Kohlenstoff als Platin. Dasselbe tritt bei der elektrischen Zerstäubung von Magnesium unter Alkohol ein. Endlich ist es sogar möglich, Stäbe von Dochtkohlen für elektrische Bogenlampen unter Alkohol bei 10—12 Amp. zu einem filtrierbaren, hellbraunen Kohlesol zu zerstäuben. Da das Platinalkosol unbeständig ist, so bemerkt man auch die hellbraune Färbung des beständigeren Kohlealkosols nach Sedimentation des Platins. Verwendet man statt Alkohol andere organische Dispersionsmittel, namentlich solche der aromatischen Reihe, z. B. Xylol, so tritt zwar durch den Lichtbogen eine intensive Kohlenstoffabscheidung ein, sie führt aber nicht zur Bildung eines Soles; der entstandene Ruß setzt sich vielmehr schnell ab und hinterläßt nur eine schwach gelbbraune Flüssigkeit, die auch beim Abbrennen des Xylols an der Luft entsteht.

Durch direkte Zerstäubung von Kohlenstoff hat dann ferner The Svedberg[2]) ein Isobutylalkosol desselben unter Anwendung der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums mit parallel geschaltetem Glaskondensator erhalten. Auch dieses Sol hat im durchfallenden Lichte eine gelblichbraune Farbe, es erscheint im auffallenden Lichte graubraun und ist unbegrenzt haltbar.

Endlich läßt sich noch durch gewisse Zusätze an und für sich schon fein verteilte Kohle in lange Zeit beständige Suspension bringen. In dieser Hinsicht muß zunächst eine Veröffentlichung über Untersuchungen aus dem Jahre 1903 von Whitney in Gemeinschaft mit Straw[3]) Erwähnung finden. Diese machten die Beobachtung, daß ganz verschiedene Substanzen in Wasser suspendiert durch geringen Alkalizusatz in ihrer Suspensionsfähigkeit befördert werden. Außer Ton, Terpentinöl wird auch Kohle durch einen Alkalizusatz günstig in dieser Hinsicht beeinflußt, aber in allen diesen Fällen ist ein Maximum der Stabilisierung der Suspension bei ganz bestimmter Konzentration der Alkalilösung, die bei Lampenschwarz und NaOH 0,0006 bis 0,001 Mol pro Liter beträgt, zu erkennen. Weicht man in der einen oder anderen Richtung von dieser Konzentration ab, so tritt schnellere Sedimentierung ein. Diese Beobachtung steht in vollkommener Analogie zu Befunden Bredigs[4]), welcher erkannte, daß sowohl die Beständigkeit als auch die katalytische Wirkung der von ihm untersuchten Metallhydrosole mit wachsendem Alkalizusatz durch ein Maximum geht. Als Ursache der Erscheinung

sehen die Verfasser die Erhöhung der Oberflächenspannung des Wassers durch geringe Alkalimengen an. Bestätigt wird diese Anschauung durch Versuche von Bliß, welcher fand, daß die Newtonschen Ringe, die einen bestimmten Abstand zeigen, wenn zwischen einem planen Objektträger und einem konvexen Deckglas Wasser sich befindet, bei Ersatz des Wassers durch eine höchst verdünnte Kaliumhydroxydlösung eine Erweiterung bis zu einem Maximum erfahren, welches bei einer Konzentration von 0,0007 g pro ccm liegt, bei weiterer Erhöhung der Alkalikonzentration aber wieder näher zusammenrücken.

Ferner hat Freundlich[5]) die gleiche Beobachtung wie Whitney und Straw mit Tierkohle gemacht; nach ihm liegt das Maximum der Beständigkeit der Kohlesuspension zwischen den Konzentrationen 0,01 und 0,005 Mol Alkali pro Liter (welches Alkali ist nicht gesagt). Er neigt zu der Ansicht, daß die Erscheinung durch eine elektrische Ursache bedingt sei: die negativ geladenen Kohleteilchen werden durch eine geringe Hydroxylionenkonzentration in ihrer Suspensionsfähigkeit stabilisiert; die Suspension verhält sich auch gegen Elektrolyte wie negativ geladene Hydrosole. Indessen glaubt Freundlich auch die Möglichkeit einer chemischen Wirkung des Alkalis auf die hochmolekulare Kohlenstoffverbindung (Kohlenwasserstoff?) in der Tierkohle nicht ganz von der Hand weisen zu dürfen.

Dagegen haben die neuesten Untersuchungen von A. Lottermoser in Gemeinschaft mit Böttcher[6]) dargetan, daß zum mindesten eine chemische Wirkung bei der Erscheinung nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen kann. Denn die Lage des Maximums der Stabilisierung der Kohlesuspensionen ist nicht für äquivalente Mengen verschiedener Alkalien dieselbe, sondern hängt außer von der Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung auch von der Natur des Kations des Alkalis ab. Es steht die Erscheinung bei Tierkohle in vollkommenster Analogie zur Stabilisierung von Tonsuspensionen durch Alkalien, bei denen die gleichen Abhängigkeitsverhältnisse des Maximums der Stabilisierung vom Kation des verwendeten Alkalis zutage treten.

Weiter sei noch auch technisch wichtiger Untersuchungen von Acheson[7]) Erwähnung getan, welcher fand, daß ein Zusatz von 3 bis 6 Proz. Tannin zu fein gepulvertem, natürlichem oder künstlichem Graphit, welcher sich aus wäßriger Suspension in kürzester Frist klar absetzt, diesen befähigt, dauernd in Suspension zu bleiben, und beim Versuche, ihn zu filtrieren, mit durchs Filter zu rinnen. Diese Suspension kann mit Vorteil als Schmiermittel Verwendung finden, da sie das Rosten der Eisenteile einer Maschine verhindert. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Suspension, von Acheson „deflocculated graphite" genannt, sofort gefällt und ein Filter hält allen Graphit zurück. Auch Lampenschwarz läßt sich ebenso wie Graphit durch Tannin in wäßrige Suspension bringen. Endlich kann man mit Hilfe von Tannin den Graphit in Schmierölen suspendieren, die bei einem Gehalte von 0,5 bis 1 Proz. Graphit ganz bedeutend an Schmierfähigkeit gewinnen, d. h. bewirken, daß der Reibungskoeffizient und die Temperatur mit der Zeit lange nicht die Steigerung erfahren, als wenn reines Schmieröl zur Verwendung gelangte.

Kurz muß noch eine Beobachtung Coehns[8]) erwähnt werden, wenn es sich hier auch wie bei der Tierkohle nicht um reinen kolloiden Kohlenstoff, sondern wahrscheinlich um sehr hochmolekulare, allerdings zum größten Teil aus Kohlen-

stoff bestehende, offenbar Kohlehydrate handelt. Coehn machte in Schwefelsäure Kohle zur Anode und fand, daß namentlich begünstigt durch geringe Konzentration des Elektrolyten, aber in konzentrierterer Säure auch bei Temperatursteigerung beim Stromdurchgange der Elektrolyt sich zunächst gelb, nach längerer Zeit dunkelrot, endlich rotbraun färbt. Die gelöste Menge ist, gleichgültig, ob in konzentrierter Säure in der Kälte keine Färbung auftritt oder ob die Lösung tief dunkel gefärbt ist, unabhängig von der Stromdichte, von der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten. Aus den gefärbten Flüssigkeiten, die Fehlingsche Lösung schwach reduzieren, kann elektrolytisch an der Kathode die Kohle wieder als festhaftender, leitender, zunächst mit der Farbe dünner Blättchen schillernder, dann graphitischer Niederschlag abgeschieden werden.

Ebenfalls ganz kurz soll auf die Fähigkeit fein verteilter Kohle, namentlich solcher tierischer Provenienz hingewiesen werden, gelöste Stoffe aufzunehmen, zu adsorbieren. Diese Aufnahme geschieht nach dem Adsorptionsgesetz:

$$\frac{C_1^n}{C_2} = K \text{ oder } \frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}} \text{ oder } \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \beta \cdot \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

und ist in organischen Lösungsmitteln geringer als in wäßrigen Lösungen. Auch Farbstoffe werden nach diesem Gesetze sowohl von Tierkohle als Fasern aufgenommen, dabei ist aber bei Salzen namentlich basischer Farbstoffe eine Spaltung in Base, die oft in polymerer Form adsorbiert wird, und freie Säure, die in der Lösung bleibt (wenn die Behandlung bei niederer Temperatur geschah) festzustellen. Es haben sich um Aufklärung der Kohleadsorption namentlich Freundlich[9]) und Losev[10]) verdient gemacht. Über die Entfärbung von Lösungen durch verschiedene Kohlesorten haben Glaßner und Suida[11]) gearbeitet. Hier hat sich ergeben, daß namentlich animalische, stickstoffreiche Kohle, solche, die offenbar Cyanverbindungen enthält, die größte Aufnahmefähigkeit für färbende Substanzen zeigt.

---

1) Degen, Dissertation, Greifswald 1903, S. 8 u. ff.
2) The Svedberg, Ber. **39**, 1705, 1906; Arkiv f. Kemi usw. **2**, Nr. 21, 1906.
3) Whitney und Straw, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 325, 1907.
4) Bredig, Anorg. Fermente, S. 28, 29, 58, 59.
5) Freundlich, Ztschr. phys. Chem. **57**, 394, 1906.
6) Böttcher, Dissertation **1908**.
7) Acheson, Journ. Frankl. Inst. **164**, 375, 1907.
8) Coehn, Ztschr. Elektrochem. **2**, 541, 542, 1895/96; **3**, 424, 425, 1896/97.
9) Freundlich, Ztschr. phys. Chem. **57**, 385, 1906.
10) Freundlich und Losev, Ztschr. phys. Chem. **59**, 284—312, 1907.
11) Glaßner und Suida, Ann. Chem. **357**, 95—128, 1907.

Silicium.

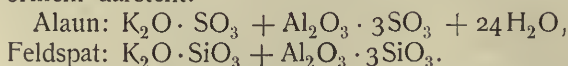
Atomgewicht des Siliciums. Si = 28,30 (O = 16, Ag = 107,883).

a) Wahl des Atomgewichts.

Für das Atomgewicht des Siliciums wurden seit Anfang des 19. Jahrhunderts verschiedene Werte angenommen, je nachdem man die Zusammensetzung der Kieselsäure (des Kieselsäureanhydrids) durch eine der folgenden Formeln ausdrückte:

	$SiO(Si_2O_2)$	Si_2O_3	SiO_2	SiO_3	
Atomgew. Si =	14	21	28	42	(O = 16)
Äquivalent Si =	7	10,5	14	21	(O = 8).

Berzelius ging von dem von ihm 1811 aufgestellten Grundsatz aus, nachdem in den normalen Salzen einer Säure ein konstantes Verhältnis zwischen dem Sauerstoff der Base und dem der Säure besteht und der letztere ein einfaches Multiplum des ersteren ist. In den Doppelsalzen ist der Sauerstoff desjenigen Körpers, der davon am wenigsten erhält, ein gemeinschaftlicher Divisor für die Sauerstoffgehalte der übrigen, welche von dieser geringsten Menge Multipla nach ganzen Zahlen sind. Berzelius ist sich der großen Unsicherheit bewußt, auf welche man bei der Bestimmung der Atomzahl von Sauerstoff und Radikal in der Kieselsäure stößt, da diese Säure in ihren Salzen viele ungleiche Sättigungsgrade zeigt. Die schwachen elektronegativen Eigenschaften der Kieselsäure bewirken, daß ihre löslichen Salze alkalisch reagieren, was bei den unlöslichen Salzen fehlt. Berzelius nimmt an, daß die Kieselsäure SiO_3 und daß der Feldspat (Orthoklas) dem wasserfreien Alaun analog zusammengesetzt ist, was sich am besten in den folgenden dualistischen Formeln darstellt:



Alaun: $K_2O \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24H_2O$,

Feldspat: $K_2O \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_3$.

Wäre die Kieselsäure SiO_2, so würde dem Feldspat nach Berzelius die Formel $K_2O \cdot 1\frac{1}{2}SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 4\frac{1}{2}SiO_2$ oder $K_2O \cdot 3SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ oder $K_2O \cdot SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ zukommen, was man, mit Rücksicht auf die obige Lehre, eine „ungereimte" Zusammensetzung nennen müßte. Gleiche Argumente werden gegen die Kieselsäureformel SiO angeführt, dagegen diskutiert Berzelius die Möglichkeit, daß sie Si_2O_3 sein könnte[1]).

Moderne Chemiker, welche nicht berücksichtigen, wie verworren im Jahre 1826 die Ansichten über die Volumgesetze waren, könnten sich vielleicht wundern, daß die Frage, betreffend das wahre Atomgewicht des Siliciums, bereits damals nicht als endgültig gelöst angesehen wurde. Denn in diesem Jahre bestimmte Dumas[2]) die Dampfdichte des Chlorsiliciums und fand dieselbe

zu 5,94 (Luft = 1). Daraus ergibt sich das Molekulargewicht 171,7, welches der Formel $SiCl_4$ (1 Si = 29,7 + 4 × Cl = 35,5) entspricht, d. i. die kleinste im Normaldoppelvolum des Dampfes des Chlorsiliciums enthaltene Menge Silicium beträgt Si = 29,7. Dumas ging in der Tat bei seinen Untersuchungen und Betrachtungen von den „Diskussionen" Ampères aus, die wir heute als das Gesetz von Avogadro-Ampère bezeichnen, wonach alle Gase unter den gleichen Bedingungen die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten und wonach die Molekeln der einfachen Gase einer weiteren Teilung fähig sind. Aber leider war er nicht konsequent in der Anwendung dieses Gesetzes. Aus der von ihm bestimmten Dampfdichte des Phosphorchlorürs kam er zu dem vollkommen richtigen Schlusse, daß sich 3 Volumen Chlor mit einem „Volum" (d. i. Atom!) Phosphordampf zu 2 Vol. Phosphorchlorür kondensieren. Aber aus der Dampfdichte des Chlorsiliciums kam er zwar zunächst zu dem richtigen Schlusse, daß sich dieselbe mit der Zusammensetzung $SiCl_6$, welches der von Berzelius für SiO_3 (Si = 44,4) gehaltenen Kieselsäure entsprechen würde, im Widerspruch befindet. Dumas geht aber weiter nicht wie beim Phosphortrichlorid, vom doppelten Volum, sondern nur vom einfachen Volum aus und zeigt, daß, wenn man das Atomgewicht des Siliciums von Berzelius auf ein Drittel, Si = 14,8, reduziert, die Kieselsäure SiO und das Chlorid $SiCl_2$ wird und daß sich demnach 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. (d. i. Atom) Silicium zu 1 Vol. Chlorsilicium kondensieren. Zu einem analogen Schlusse, betreffend die Zusammensetzung SiF_2, kommt Dumas bei der Dampfdichtebestimmung des Fluorsiliciums. Die Formel der Kieselsäure SiO wurde auch von Gmelin 1826 angenommen, der aber später die Formel SiO_2 annahm, und auch Kühn 1837 ist als ein Kämpfer für diese Formel anzuführen. Die unglücklicherweise gerade Zahl der Chloratome hat Dumas nicht zur Wahrheit gelangen lassen, und diese ist erst nach großen Diskussionen 32 Jahre später erreicht worden.

Von den anfangs angeführten möglichen vier Formeln der Kieselsäure wurde später nur über die zwei wahrscheinlichsten Formeln SiO_2 und SiO_3 diskutiert. Wir übergehen hier die Schlüsse, welche aus der Zusammensetzung der verschiedensten Silikate als für die eine oder die andere Formel sprechend angeführt wurden (s. oben) und bemerken nur, daß sich für die Formel SiO_2, dem Beispiele Gmelins folgend, die Mineralogen Naumann, Brooke, Miller, Einbrodt u. a. erklärten.

Was die rein chemischen Gründe anbelangt, so leugnete Berzelius nicht, daß die Zusammensetzung der Kieselfluorverbindungen die Formel SiO_2 die wahrscheinlichere werden läßt. Von den weiteren chemischen Argumenten erwähnen wir kurz die folgenden:

H. Rose fand bei seinen Versuchen über die Einwirkung der Kieselsäure auf Alkalicarbonate bei höherer Temperatur, daß die Kieselsäure dabei eine Menge von Kohlensäure (natürlich beide als Anhydride) verdrängt, die die gleiche Menge von Sauerstoff enthält. Nimmt man für die Kieselsäure die Formel SiO_2 als Analogon von CO_2 an, so tritt eine Substitution eines Äquivalents der letzteren durch ein Äquivalent der ersteren ein, was natürlicher erscheint als die bei der Formel SiO_3 notwendige Annahme, daß dabei $1\frac{1}{2}$ Äquivalent Kohlensäure verdrängt wird.

Marignac[3]) sagt in seiner berühmten Abhandlung „Über den Isomorphis-

mus der Fluosilikate und der Fluostannate und über das Atomgewicht des Siliciums" aus dem Jahre 1858, daß die stärkste Stütze für die Formel SiO_2 in den oben zitierten Versuchen von Dumas aus dem Jahre 1826 gefunden werden könne. Er glaubt, daß wenn diese Dampfdichtebestimmungen des Siliciumchlorids und -fluorids erst vor kurzem ausgeführt worden wären, die Chemiker nicht gezögert hätten, diesen Verbindungen die Äquivalentformeln SiF_2 und $SiCl_2$ zu geben, wonach ihre Äquivalente 2 Vol. Dampf entsprechen, in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel, die man zu jener Zeit, 1826, noch nicht allgemein erkannt hatte. Übrigens konnte man aus den Versuchen von Dumas auch den Schluß ziehen, daß der Kieselsäure die Formel Si_2O_2 zukommt und in der Tat hat Dumas auch die Formel SiO angenommen.

Dumas selbst hat diese Formel im Jahre 1857 verlassen und hat sich trotz des Resultates seiner früheren Versuche für das Äquivalent des Siliciums, Si = 21, dem die Kieselsäureformel SiO_3 entspricht, erklärt[4]).

Die Resultate der Versuche von Ebelmen[5]) über die Äthylester der Kieselsäure lassen eine einfache Deutung nur bei der Annahme der Formel SiO_2 zu, denn dann wird das Verhältnis des Sauerstoffs des Äthyloxyds zu demjenigen der Kieselsäure in den drei Verbindungen wie 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 4.

Das folgende Argument wurde als für die Formel SiO_3 sprechend herangezogen. Kopp[6]) hatte 1848 beobachtet, daß, wenn man ein „Äquivalent" Chlor durch Brom ersetzt, der Siedepunkt der meisten Verbindungen um 32^0 steigt. Nach Pierre zeigt der Siedepunkt des Chlorsiliciums, 59^0, von demjenigen des Bromsiliciums, 153^0, eine Differenz von $94^0 = 3 \times 31\,{}^1/_3{}^0$, woraus man schloß, daß diese Verbindungen drei Äquivalente Chlor oder Brom enthalten. Später 1856 fand Kopp[4]), daß dieses Argument schwach ist, da der obigen Substitution ungleiche Differenzen in den Siedepunkten entsprechen.

Marignac[3]) drückt seinen Zweifel darüber aus, ob die Regel von Dulong und Petit eine Aufklärung über das wahre Atomgewicht des Siliciums bringen könne. Er weist auf die zahlreichen physikalischen Analogien des Siliciums und des Kohlenstoffs hin und befürchtet, daß die spezifische Wärme des Siliciums mit seinem Molekularzustand zu sehr variieren wird, — eine Befürchtung, deren Berechtigung durch die später ausgeführten Arbeiten vollkommen bestätigt wurde. (Siehe weiter unten sub 2.)

Marignac entscheidet diese Frage endlich auf chemisch-kristallographischem Wege. Er findet durch ein vergleichendes Studium der Fluosilikate und der Fluostannate, daß eine Anzahl der Salze beider Reihen isomorph ist. Dies bezieht sich besonders auf die Salze der Elemente Sr, Ca, Zn, Ni und Cd. Dies führt zur Annahme des Äquivalentgewichts Si = 14 und der Kieselsäureformel SiO_2 an Stelle der Berzeliusschen Formel SiO_3, d. h. des Äquivalentes Si = 21 oder des Atomgewichts Si = 42.

Bei dieser Gelegenheit muß erwähnt werden, daß sich Marignac in dieser Abhandlung denjenigen Chemikern anschließt, welche geneigt sind, zu dem „alten Atomgewichtssystem, wie wir es in den Werken von Dumas, Thénard usw." (Berzelius wird nicht genannt) finden, zurückzukehren. Wir zitieren hier besonders die folgenden, für die Entwicklungsgeschichte der Chemie hochwichtigen Stellen, welche das bei der Einleitung zum Atomgewicht des Natriums Gesagte vervollständigen.

Marignac definiert ganz richtig als Äquivalent diejenige Menge eines Elements, welche einem Atom Wasserstoff gleichwertig ist oder ein anderes Äquivalent vertritt. Im Ammoniak beträgt das Äquivalent des Stickstoffs $4^2/_3$ und man wäre berechtigt, die Formel des Ammoniaks NH zu schreiben, aus denselben Gründen, wie man die des Wassers HO schreibt, denn es besteht kein Zweifel mehr darüber, daß eine Molekel Wasser zwei Atome Wasserstoff enthält. „Es gibt demnach einfache Körper, deren Atom einem chemischen Äquivalent entspricht, wie Cl, Br, K, Ag; bei anderen Elementen stellt das Atom zwei Äquivalente vor, wie O, S, C (!) die Mehrzahl der Metalle (in diesem Punkte unterscheidet sich Marignacs Ansicht von der unrichtigen Ansicht von Gerhardt); bei anderen entspricht das Atom drei Äquivalenten, wie N, P, As, Sb, in der Weise, daß im allgemeinen ein Atom der dritten Gruppe sich mit drei Atomen der ersten Gruppe verbinden wird und zwei Atome der dritten Gruppe mit drei der zweiten." (Marignac übersah leider, daß ein Atom Kohlenstoff im CH_4 vier Äquivalenten Wasserstoff entspricht.) Marignac schlägt vor, bei der Annahme von $H = 1$ die Äquivalente der Elemente O, S, C, Si und der Mehrzahl der Metalle zu verdoppeln, um die wahren Atomgewichte zu erhalten, aber diejenigen von Cl, Br, J, K, N, P usw. unverändert zu lassen, da ihre Äquivalente bereits ihre Atomgewichte ausdrücken.

Demnach ist das Atomgewicht des Siliciums 28.

Marignac wendet sich gegen die Ansicht von Gerhardt, der allen „Protoxyden" eine derjenigen des Wassers analoge Formel M_2O gibt und schließt, indem er darauf hinweist, daß ein Atom Sauerstoff, nach Gerhardt selbst, zwei Atomen Chlor äquivalent ist. „Warum sollte nicht dasselbe bei den Metallen der Fall sein und ein Atom Barium, Strontium oder Blei nicht zwei Atomen Kalium, Silber oder Wasserstoff äquivalent sein? Erwägungen, die auf die spezifischen Wärmen der einfachen Körper und auf den Isomorphismus gestützt sind, lassen keinen Zweifel an der Notwendigkeit der Annahme dieser Beziehungen bestehen."

Diese wichtigen Grundsätze wurden von Marignac gleichzeitig mit Cannizzaro und unabhängig von ihm ausgesprochen.

Im Jahre 1859 zeigte Marignac, daß auch die Fluotitanate und die Fluozirkonate mit den Fluosilikaten und den Fluostannaten isomorph sind und hierdurch wurde es erst später Mendelejew möglich, die die Elemente C, Si, Ti, Zr und Sn enthaltende vierte Gruppe des periodischen Systems aufzustellen.

Das Silicium ist in den meisten seiner Verbindungen vierwertig, und zwar sowohl gegen negativere als auch gegen positivere Elemente.

In der älteren Literatur findet man Formeln von Siliciumverbindungen, welche den folgenden modernen Formeln entsprechen. Statt SiO_2 : SiO, Si_2O_2, Si_2O_3, SiO_3; statt $SiCl_4$: $SiCl_2$, Si_2Cl_3, $SiCl_3$, $SiCl_6$ usw.

Das Atomgewicht des Siliciums befindet sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl $Si = 28$ stellt die kleinste Menge Silicium vor, welche im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen anorganischen und organischen Verbindungen enthalten ist. In wäßrigen Lösungen werden die Salze der schwachen Kieselsäure hydrolysiert und auch das Silicium zeigt infolge seiner schwachen Polarität höchst geringe Neigung zur Ionenbildung — aber im Widerspruch mit unserem

Atomgewicht des Siliciums steht das physikalisch-chemische Verhalten seiner Verbindungen nicht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit befindet sich das Atomgewicht des Siliciums nicht im Einklange, denn die verschiedenen allotropischen Modifikationen des Siliciums ergeben für die „Atomwärmen" Werte, welche zwischen $a \cdot c = 3{,}82 - 5{,}08$ schwanken und bei höherer Temperatur werden die Molekeln weniger komplex (Mendelejew), so daß der Wert 5,70 erreicht wird.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus befindet sich unser Atomgewicht des Siliciums, wie schon in der Einleitung gezeigt wurde, im Einklange, denn seine Fluorodoppelsalze sind isomorph mit den analogen Salzen von Ti, Zr und Sn, welches letztere mit dem Pb isomorph ist und alle diese Elemente gehören derselben natürlichen Gruppe an. Aber mit dem „typischen" Kohlenstoff sind die genannten Elemente der IV. Gruppe nicht isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Siliciums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts eines in der IV. Gruppe, 3. Reihe (IV—3) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[8]) 1810—1815. Die ersten Versuche, das Atomgewicht des Siliciums zu bestimmen, führte Berzelius in der Weise aus, daß er zunächst unreine Silicide des Eisens oder des Kupfers darstellte und sie analysierte. Aus der zur Überführung des Siliciums in Kieselsäureanhydrid notwendigen Sauerstoffmenge wurde das Atomgewicht des Siliciums berechnet. Die allerersten Versuche, die, wie er selbst ausdrücklich hervorhebt, zu keinen exakten Resultaten führten, ergaben das Atomgewicht **Si = 19,6.** Weitere genauere in derselben Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben **Si = 26,3** und **Si = 29,0.**

In seiner Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1814 wird ein der Zahl **Si = 32,46** entsprechender Wert angeführt und in der Tafel aus dem Jahre 1815 findet man eine **Si = 23,11** entsprechende Zahl.

2. Stromeyer[9]) 1811 analysierte, in derselben Weise wie Berzelius, unreines, Kohlenstoff und Kieselsäure enthaltendes Siliciumeisen und erhielt Si = 20 — 42,6. Aus seinen besten Resultaten leitet er eine **Si = 27,25** entsprechende Zahl ab.

3. Berzelius[10]) 1818—1826 bestimmte die Zusammensetzung der Kieselfluorwasserstoffsäure, indem er das Bariumfluosilikat analysierte und berechnete daraus den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure zu 51,975 Proz. Daraus folgt das Atomgewicht **Si = 29,58.** Bei der Analyse eines künstlichen Tonerdesilikats fand er den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure zu 50,359 Proz. und daraus ergibt sich **Si = 31,62** und genau dieser Zahl entspricht das Atomgewicht des Siliciums, das er in seiner Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1818 anführt. Aus zwei Analysen des Silikats Ichthyophthalm von Utö ergibt sich im Mittel **Si = 31,3.**

Endlich führte Berzelius die direkte Oxydation des durch Flußsäure gereinigten Siliciums zu Kieselsäureanhydrid aus und erhielt Si = 29,5 — 30,4. Er gibt der Zahl **Si = 29,63** den Vorzug.

4. Pelouze[11]) 1845. Siliciumtetrachlorid wurde durch Wasser zersetzt und die entstandenen Chlorionen wurden mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt titriert. In den zwei ausgeführten Versuchen entsprachen 100 Teilen Silber 39,4325—39,4570, im Mittel 39,4447 Teile $SiCl_4$. Aus dem Verhältnis

$SiCl_4 : 4\,Ag = 39{,}4447 : 100$ folgt, mit $Ag = 107{,}883$ und $Cl = 35{,}458$ das Atomgewicht **Si = 28,39.**

5. Dumas[12]) 1859. Das in einem Glaskügelchen gewogene, wiederholt rektifizierte Siliciumtetrachlorid wurde durch Wasser zersetzt und die Chlorionen wurden mit einer Silberlösung durch Titration bestimmt. Dumas führte drei Versuche aus, wobei das Gewicht des $SiCl_4$ 1,242—3,221 g und das des verbrauchten Silbers 3,154—8,1875 g betrug. Das Verhältnis ist im Mittel $4\,Ag : SiCl_4 = 100 : 39{,}377$ (39,340—39,411). Daraus ergibt sich das Atomgewicht **Si = 28,09.**

6. Schiel[13]) 1861. Gewogene Mengen Siliciumtetrachlorid wurden durch Wasser, welches einen geringen Überschuß an Ammoniumhydroxyd enthielt, zersetzt, nach dem Erwärmen wurde die Lösung abfiltriert und in dem Filtrate wurde, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, das Chlor als Chlorsilber bestimmt. In zwei Versuchen wurde 0,6738 und 1,3092 g $SiCl_4$ angewendet und 2,277 resp. 4,418 g AgCl erhalten. Das Verhältnis ist im Mittel $4\,AgCl : SiCl_4 = 100 : 29{,}6125$ (29,592 und 29,633) und daraus folgt das Atomgewicht des Siliciums **Si = 27,96.**

7. Thorpe und Young[14]) 1887. Diese Autoren gingen vom Siliciumtetrabromid aus, das sie aus sehr sorgfältig gereinigtem Brom darstellten und endlich durch fraktionierte Destillation reinigten. Es besaß einen konstanten Siedepunkt von 153°. Das Tetrabromid wurde unter einer evakuierten Glocke auf sinnreiche Weise in kleine Glaskugeln gefällt und gewogen. Die Kügelchen wurden dann in einer verschlossenen Glasflasche bei Gegenwart von Wasser zertrümmert und nach erfolgter Umsetzung wurde die trübe Lösung der Kieselsäure in einem Tiegel sehr vorsichtig zur Trockne eingedampft, was stets eine Woche in Anspruch nahm, und nach dem Glühen wurde das SiO_2 gewogen.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert. Thorpe und Young führten die folgenden neun Versuche aus:

$SiBr_4$ g	SiO_2 g	100 Teile $SiBr_4$ lieferten Teile SiO_2
9,63007	1,67070	17,349
12,36099	2,14318	17,338
12,98336	2,25244	17,349
9,02269	1,56542	17,350
15,38426	2,66518	17,324
9,74550	1,69020	17,343
6,19159	1,07536	17,368
9,51204	1,65065	17,353
10,69317	1,85555	17,353
	Mittel:	17,347

Aus dem Verhältnis $SiBr_4 : SiO_2 = 100 : 17{,}347$ ergibt sich mit $Ag = 107{,}883$ und $Br = 79{,}9182$ das Atomgewicht des Siliciums **Si = 28,385.**

Thorpe und Young versuchten das Atomgewicht des Siliciums durch Titration der bei der Hydrolyse des Bromids entstandenen Bromionen mit Silber zu bestimmen, sie mußten aber diese Versuche aufgeben, da das Ende der Reaktion in dieser kolloidalen Flüssigkeit schwer wahrzunehmen war und die Volhardsche Methode zu diesem Zwecke nicht scharf genug erschien.

8. W. Becker und Julius Meyer[15]) 1905. Sehr reines technisches Siliciumtetrachlorid, welches einen konstanten Siedepunkt von 56,5° besaß, wurde auf seine Reinheit und Homogenität geprüft, indem die Dampfspannungs-

kurve derselben ermittelt wurde. Um das Siliciumtetrachlorid von eventuellen Verunreinigungen (z. B. Salzsäure) zu befreien, wurde dasselbe durch wiederholtes partielles Ausfrieren bei -89^0 gereinigt. Dann wurde dasselbe in Glaskügelchen eingewogen und in einem verschließbaren Platintiegel unter Eiswasser zertrümmert. Die gallertartige Masse wurde dann in dem Tiegel eingedampft, der Rückstand getrocknet und endlich geglüht und die Kieselsäure gewogen.

Die Verfasser führten die folgenden acht Versuche aus, wobei die Gewichte auf den luftleeren Raum reduziert sind. Die Zahlen der dritten Kolonne wurden aus ihren Resultaten von mir berechnet.

$SiCl_4$ g	SiO_2 g	100 Teile $SiCl_4$ lieferten Teile SiO_2
4,16733	1,47597	35,4177
4,69585	1,66304	35,4151
4,91918	1,74204	35,4132
5,37437	1,90349	35,4181
5,93985	2,10364	35,4157
6,73605	2,38570	35,4169
7,16361	2,53606	35,4020
7,82779	2,77242	35,4177
	Mittel:	35,4145

Aus dem mittleren Verhältnis $SiCl_4 : SiO_2 = 100 : 35{,}4145$ ergibt sich das Atomgewicht **Si = 28,225.**

Bei Anwendung von größeren Mengen von Siliciumtetrachlorid ließ sich ein Verlust durch Entwicklung von Spuren von gasförmiger Salzsäure nicht vermeiden.

Die Verfasser vermuten in den Versuchen von Thorpe und Young Fehler, bedingt durch die Berührung des Siliciumtetrabromids mit den angewandten Gummistöpseln und verwarfen das von den englischen Autoren erhaltene Resultat. Es muß aber bemerkt werden, daß es Becker und Meyer selbst ebenfalls nicht gelungen ist, ihr Siliciumtetrachlorid in die zur Wägung dienenden Glaskügelchen usw. zu übertragen, ohne es mit Gummiröhren in Berührung zu bringen. Aus diesem Grunde ist es sehr schwer zu entscheiden, welches von den beiden voneinander nur um 0,060 differierenden Resultaten von Thorpe und Young einerseits und von Becker und Meyer andererseits das richtigere ist.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Si (O = 16, Ag = 107,883)
Berzelius	1810—1815	Analyse von Siliciden, anfangs	19,6
		" " " später	26,3
		" " " "	29,0
Stromeyer	1811	Analyse von Siliciumeisen	27,3
Berzelius	1818—1826	Analyse des $BaSiF_6$	29,6
		Analyse des Tonerdesilikats	31,6
		Analyse des Ichthyophthalms	31,3
		$Si : SiO_2$	29,6
Pelouze	1845	$SiCl_4 : 4Ag$	28,39
Dumas	1859	$SiCl_4 : 4Ag$	28,09
Schiel	1861	$SiCl_4 : 4AgCl$	27,96
Thorpe u. Young .	1887	$SiBr_4 : SiO_2$	28,385*
Becker u. Jul. Meyer	1905	$SiCl_4 : SiO_2$	28,225*

Schlußfolgerungen.

Der endgültige Wert für das Atomgewicht des Siliciums läßt sich nur aus den zwei letzten, mit einem * bezeichneten modernen Resultaten ableiten. Es wurde schon oben gesagt, daß sich nicht entscheiden läßt, welches von den beiden Resultaten der Wahrheit näher liegt, und daß sie voneinander nur wenig differieren. Wir geben jedem Resultat das gleiche Gewicht und erhalten so den Mittelwert Si = 28,30.

Das Atomgewicht des Siliciums, bezogen auf die moderne Silberbasis Ag = 107,883, beträgt

Si = 28,30 (II)

mit einer Unsicherheit, die mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle beträgt. Vielleicht liegt dasselbe der Zahl Si = 28,23 von Becker und Meyer sehr nahe. Die internationale Atomgewichtskommission berücksichtigte das letztere moderne Resultat nicht und empfiehlt den Wert Si = 28,4*).

---

1) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., 3. Bd., 1200, 1845.
2) Dumas, Ann. chim. phys. (2) **33**, 368, 1826.
3) Marignac, Oeuvres Complètes I, 579—589, 1858.
4) Dumas, C. r. 1857.
5) Ebelmen, Ann. chim. phys. (3) **16**, 129, 1846.
6) Kopp, Lieb. Ann. **67**, 356, 1848.
7) Kopp, Lieb. Ann. **98**, 265, 1856.
8) Berzelius, Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. III, S. 117—128; Gilberts Ann. **36**, 89, 1810; daselbst **40**, 265, 1812; Afhandlingar V, 504; Schweiggers J. **23**, 285, 1818.
9) Stromeyer, Gilb. Ann. **37**, 335 u. **38**, 329, 1811.
10) Berzelius, Schweiggers J. **23**, 277, 1818; Pogg. Ann. **8**, 20, 1826.
11) Pelouze, C. r. **20**, 1047, 1845.
12) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 129, 1859.
13) Schiel, Lieb. Ann. **120**, 94, 1861.
14) Thorpe u. Young, Chem. Soc. J. 1887, 576—579.
15) W. Becker u. Jul. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 251—266, 1905.

*) Nachtrag. In der Tabelle für 1909 wird von der I. A.-K. die Zahl Si = 28,3 angenommen.

Brauner.

Silicium.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Elementen. Es kommt in freiem Zustand in der Natur nicht vor, dagegen bildet es in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäureanhydrid, von dem selbst zahlreiche Varietäten existieren, einen wichtigen Bestandteil vieler Gesteinsarten. Am häufigsten aber findet sich Silicium in den kieselsauren Salzen, den Silicaten, deren Mannigfaltigkeit und komplizierte Zusammensetzung bisher eine einheitliche, gut begründete chemische Klassifikation trotz vieler Versuche verhindert hat. Dabei sind es meist nur wenige Elemente, aus denen diese Verbindungen bestehen, besonders die Alkalimetalle, Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium. Trotzdem ist die Zahl der möglichen Isomerien und Polymerien so außerordentlich groß, daß bisher die Chemie der Silicate, von wenigen Ausnahmen abgesehen, eine Terra incognita darstellt. Kieselsäure findet sich vor allem auch im Pflanzenreich, sie stellt einen unentbehrlichen Bestandteil fast aller Pflanzen dar, dessen Menge sich als abhängig von dem Entwicklungsstadium der Pflanze erwiesen hat. Besonders reich an Kieselsäure sind die Gräser, Equisetumarten und Diatomeen, ferner das Stroh von Getreidearten. Nach den Untersuchungen von Berthelot und André nimmt der Kieselsäuregehalt der Pflanzen während des fortschreitenden Wachstums außerordentlich stark zu. So ist z. B. beim Mais in der Pflanze mehr als 30mal so viel Siliciumdioxyd enthalten als im Keim. Auch im Tierkörper ist der Siliciumgehalt der einzelnen Organe sehr verschieden und nach den Untersuchungen von Schultz direkt abhängig vom Bindegewebsgehalt. Im menschlichen Körper nimmt der Siliciumgehalt mit steigendem Alter ab.

Die Anwesenheit des Siliciums auf der Sonne und vielen Sternen ist spektralanalytisch nachgewiesen worden. Siderischen Ursprungs ist auch das Siliciumcarbid, welches Moissan in den Meteoriten von Cañon Diablo auffand. Andere Silicide entstehen bei vielen metallurgischen Prozessen und finden sich neben Silicaten vor allem in den Schlacken. Am wichtigsten in technischer Hinsicht sind die Silicide des Eisens, welche schon in geringer Menge die physikalischen Eigenschaften dieses Elements in hohem Grade beeinflussen, worüber näheres in dem Abschnitt Eisen zu finden ist.

Historisches. Die Geschichte des Siliciums oder des „Kiesels", wie Berzelius, der Entdecker des elementaren Siliciums, dasselbe nannte, ist eng verknüpft mit den grundlegenden Untersuchungen von Scheele über die Flußsäure, 1771 und 1786, die zur Auffindung der Kieselfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze, sowie des Siliciumfluorids führten. Durch die weiteren Untersuchungen von Davy, Gay-Lussac und Thénard wurde die Zusammensetzung einer Reihe anderen Siliciumverbindungen ermittelt. Es gelang

jedoch erst Berzelius im Jahre 1822, das Element, und zwar in der amorphen Form, wenn auch in ziemlich unreinem Zustande, zu gewinnen. Er zeigte, daß im Silicium der verbrennbare Bestandteil des lange bekannten Dioxyds enthalten sei. Die von Berzelius als α- und β-Modifikation des amorphen Siliciums angesprochenen allotropen Modifikationen erwiesen sich nach den ausführlichen kritischen Versuchen von Vigouroux als mehr oder weniger verunreinigte Produkte. Charakteristisch unterschieden vom amorphen Silicium ist jedoch das kristallisierte, das zuerst durch Wöhler und Ste. Claire-Deville bekannt wurde. Die Frage, ob das sog. graphitförmige Silicium und die neue von Moissan und Siemens entdeckte, in Fluorwasserstoffsäure lösliche Varietät als allotrope Modifikationen aufzufassen sind, ist noch unentschieden. Der Name Silicium ist für das Element, für die Halogenverbindungen usw. heute allgemein gebräuchlich, während an die Berzeliussche Bezeichnung die auch heute noch üblichen Bezeichnungen Kieselsäure, kieselsaure Salze und Kieselfluorwasserstoffsäure erinnern.

Charakteristik des Siliciums. Silicium bildet im elementaren Zustand eine amorphe und wahrscheinlich mehrere kristallisierte Modifikationen. Wie beim Bor sind die älteren Angaben zum Teil nur mit großer Vorsicht zu benutzen. Silicium fungiert meist vierwertig, doch sind wie beim Kohlenstoff Anzeichen niederer Valenz deutlich erkennbar, welche, wie die Bildung leicht oxydabler Wasserstoff-, Chlor- und Fluorverbindungen zeigt, die Annahme berechtigt erscheinen lassen, daß das Silicium auch als zwei- und dreiwertiges Element auftreten kann. Eine höhere Wertigkeit als vier ist jedoch bisher in keinem einzigen Falle beobachtet worden.

Zum Sauerstoff zeigt das Silicium eine sehr große Verwandtschaft, wie die selbst bei sehr hohen Temperaturen noch große Beständigkeit des Oxyds beweist. Auch mit anderen Elementen vereinigt sich das Silicium leicht, mit den Metalloiden meist bei niedrigerer Temperatur als den Metallen, was für den positiven Charakter des Elements spricht. Die Neigung des Siliciums zur selbständigen Ionenbildung ist nur sehr gering und geht nur indirekt aus der Bildung der Hydroxylverbindungen auf Zusatz von Wasser zu den Halogeniden SiX_4 hervor; dagegen existieren zahlreiche komplexe Anionen, welche durch Anlagerung von anderen Molekülen oder Ionen an Siliciumionen entstehen.

Das Silicium steht im periodischen System in der zweiten Horizontalreihe der vierten Gruppe und zeigt besondere Ähnlichkeit mit dem der gleichen Gruppe angehörigen Titan und dem zur dritten Gruppe gehörenden Bor, was auch in dem natürlichen Vorkommen vieler Silicotitanate und Silicoborate, welche als Salze von Komplexsäuren aufgefaßt werden können, zum Ausdruck kommt. Wie beim Bor und Titan leiten sich auch von einem beständigen Oxyd zahlreiche kondensierte Säuren ab. Auch die Verbindungsfähigkeit des Fluorids mit Fluorwasserstoffsäure zu einer komplexen Säure von erheblicher Stärke findet sich beim Silicium wie bei den anderen Gliedern der vierten Gruppe des periodischen Systems mit Ausnahme des Kohlenstoffs. Überhaupt ist die Ähnlichkeit des Siliciums mit diesem ersten Glied der Gruppe, wie dies ja allgemein für die ersten beiden Elemente einer Gruppe gilt, nur verhältnismäßig gering. Die Ähnlichkeit beschränkt sich vor allem auf gewisse organische Verbindungen. Die Verbindungsfähigkeit des Siliciums ist aber auch auf diesem Gebiet jedenfalls viel geringer als die des Kohlenstoffs. Silicoameisen-, -oxal- und -propionsäure zeigen keineswegs die Stabilität, welche den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen zukommen. Allerdings braucht dies nicht von einer

größeren Verschiedenheit in den entsprechenden Affinitätsverhältnissen herzurühren, sondern mag mehr der geringeren Reaktionsträgheit der Si-Verbindungen zuzuschreiben sein. Charakteristisch für das Silicium ist ferner die Existenz von kolloidalen Hydroxylverbindungen, den Kieselsäuren, welche besonders ausführlich untersucht worden sind und welche sich bei allen Gliedern der vierten Gruppe des periodischen Systems mit Ausnahme des Kohlenstoffs wiederfinden.

Affinität des Siliciums zu anderen Elementen. Man kennt bisher nur die Bildungswärmen weniger Siliciumverbindungen; diese Konstanten können zwar nicht als exaktes Maß für die gegenseitige Affinität der Komponenten gelten, sind aber immerhin zur Orientierung geeignet. Es ist jedoch zu beachten, daß den meisten Zahlen keine große Genauigkeit zukommen dürfte, da die aus früherer Zeit stammenden Messungen kaum mit ganz reinem Material ausgeführt worden sind.

Si (krist.), 4H	= + 24,8 Cal	(SiH_4, Gas),
Si (krist.), 4F	= + 239,4 Cal	(SiF_4, Gas),
Si (krist.), 4Cl	= + 121,8 Cal	($SiCl_4$, Gas),
Si (krist.), 4Br	= + 71,0 Cal	($SiBr_4$ flüss.),
Si (krist.), 4J	= + 6,7 Cal	(SiJ_4 fest),
Si (krist.), 2O, aq	= + 179,6 Cal	(SiO_2, n aq, fest),
Si (amorph.), 2O, aq	= + 184,5 Cal	(SiO_2, n aq, fest),
Si (krist.), 2S	= + 10,4 Cal	(SiS_2 fest),
Si (krist.), C (amorph)	= + 2,0 Cal	(SiC fest).

Wie beim Bor ist die Tendenz des Sauerstoffs zur Verbindung mit Silicium nächst der des Fluors am größten. Dies steht mit der erheblichen Beständigkeit des Oxyds gegenüber vielen Elementen im Einklang. Es gelingt nicht, das Oxyd durch Einwirkung von Halogenen in die betreffenden Halogenverbindungen überzuführen, deren Bildungswärme erheblich geringer ist, es muß stets noch ein weiteres kräftiges Reduktionsmittel, wie Kohlenstoff, zugegen sein. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Silicium entsteht unter Verdrängung von Wasserstoff und erheblicher Wärmeentwicklung vor allem Siliciumchloroform. Siliciumchlorid $SiCl_4$ selbst wird durch Natrium erst bei hoher Temperatur partiell reduziert. — Wie beim Borsulfid ist die Affinität des Siliciums zum Schwefel größer als zum Wasserstoff, denn SiS_2 entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Silicium bei hoher Temperatur. Andererseits setzt sich aber Siliciumsulfid leicht mit Wasser zu Kieselsäure und Schwefelwasserstoff um, wobei sich die stärkere Tendenz zur Bildung der Sauerstoffverbindung wieder geltend macht.

Darstellung des amorphen Siliciums. Zur Darstellung des amorphen Siliciums kann man entweder die Reduktionsfähigkeit des Oxyds durch Metalle wie Magnesium, Zink, Aluminium usw. oder die der Halogenverbindungen durch Alkalimetalle benutzen.

1. Berzelius stellte zuerst amorphes Silicium durch Erhitzen von metallischem Kalium in Siliciumchlorid oder -fluorid dar, während Deville später an Stelle des Kaliums Natrium verwandte. Die erhaltenen stets wasserstoffhaltigen braunen Reaktionsprodukte wurden mit Wasser zur Entfernung von Siliciumalkali behandelt, wobei ein braunes, unreines Silicium zurückblieb, dessen Eigenschaften sich nach dem Glühen änderten. Erheblich reinere Produkte erhielten später Hempel und von Haasy durch Einwirkung von

Siliciumfluorid auf Natrium. Sie erhitzten 100 g Natrium in kleinen Portionen in einem gußeisernen Tiegel ungefähr drei Stunden lang, und ließen darauf die berechnete Menge SiF_4, welche aus 750 g Fluorcalcium, 125 g trockenem weißen Sand und 1500 g konzentrierter Schwefelsäure entwickelt wurde, einwirken. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt bei 400—500°. Läßt man nach erfolgter Reaktion im Siliciumfluoridstrom erkalten, so entsteht viel Natriumsiliciumfluorid, von welchem das Silicium wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Wasser nur schlecht getrennt werden kann. Holleman und Slijper sperrten deshalb, nachdem alles Natrium in Reaktion gebracht worden war, den Strom von Siliciumfluorid ab.

2. An Stelle des unbequem zu handhabenden gasförmigen Fluorids verwandte man schon früh die festen Salze der Siliciumfluorwasserstoffsäure. Bereits Berzelius erhitzte das Kaliumsalz mit metallischem Kalium, Wöhler führte die Reduktion des Natriumsalzes mit metallischem Natrium, das mit einer Kochsalzschicht bedeckt im Tontiegel erhitzt wurde, aus. Das gebildete Silicium wurde dann mit Wasser und Salzsäure von den meisten Verunreinigungen befreit.

3. Die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Siliciumdioxyd war bereits früh studiert worden. So hatte Davy eine partielle geringe Reduktion durch Kaliumdämpfe erzielt, jedoch das gebildete elementare Silicium nicht von dem überschüssigen Alkalimetall trennen können. Nach Berzelius gelingt die Darstellung sehr kleiner Mengen, wenn alles Alkalimetall durch Erhitzen verjagt ist; auch die Reduktion von sauren Silicaten bei Rotglut durch Natrium kann unter Umständen zum Ziele führen. Für die praktische Darstellung kommen diese Methoden heute jedoch nicht mehr in Betracht.

4. Als ein geeignetes Reduktionsmittel erwies sich dagegen das Magnesium. Die Reaktion $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$ läßt sich bequem in einem gewöhnlichen Reagenzglas, in dem ein Gemenge von Quarzsand und Magnesium mit einem Bunsenbrenner erhitzt wird, ausführen. Sie vollzieht sich unter sehr starker Wärme- und Lichtentwicklung, wobei die ganze Masse ins Glühen gerät. Man erhält jedoch hierbei kein reines Silicium, sondern ein Gemenge von Siliciummagnesium und Silicium. Das von Gattermann vorgeschlagene Erhitzungsgemisch von 10 g Magnesium und 40 g Sand kann hauptsächlich zur bequemen Darstellung der Halogenverbindung, welche bei der Einwirkung der Halogene auf das erkaltete Reaktionsprodukt entstehen, dienen. Für die Darstellung des Siliciums empfiehlt sich nach Winkler die Anwendung von überschüssiger Magnesia als Zusatz zu dem Erhitzungsgemisch von 60 Teilen Sand und 48 Teilen Magnesium, welche zur Herabsetzung der Intensität der Reaktion führt. Man erhält durch Behandlung des erkalteten Reaktionsprodukts mit Salzsäure verhältnismäßig reines amorphes Silicium.

5. Ausführliche und vor allem quantitative Untersuchungen über die Darstellung des Siliciums mit Hilfe von Magnesium hat erst Vigouroux angestellt. Es ist vor allem auf absolute Reinheit und Trockenheit der zur Reaktion notwendigen Stoffe zur Erzielung eines reinen Siliciums zu halten. Da die nach der obigen Reaktionsgleichung sich vollziehende Reaktion bei Anwendung der theoretischen Mengen zu heftig ist und neben geschmolzenem Silicium Magnesiumsilicid liefert, überschüssiges Siliciumdioxyd aber schwierig mit Salzsäure zu entfernen ist, so wendet man zweckmäßig nach dem Vorschlage von Winkler noch ein Viertel des der theoretischen Gleichung entsprechenden Gemisches an Magnesia an, und setzt den Tiegel aus feuerfestem

Material, in welchem sich das Gemisch befindet, in einen vorher zur Rotglut erhitzten Perrotschen Ofen. Innerhalb von zwei bis drei Minuten tritt eine lebhafte Reaktion und Erglühen der Masse ein. Nach sorgfältiger Reinigung, wobei schließlich das mit Säuren und Wasser gut ausgewaschene Silicium im Wasserstoffstrom fast zu schwacher Rotglut erhitzt wird, erhält man nach diesem Verfahren ein Silicium von einem Reinheitsgehalt von 96—97 Proz. Noch reineres Silicium läßt sich bei Verwendung von gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand und chemisch reinem Magnesium erhalten. Weniger empfehlenswert zur Herstellung von amorphem Silicium ist die Verwendung von Aluminium, das bei Anwendung der passenden Mengen (3 Mol SiO_2 4 Atome Aluminium) bei 800° unter schwacher Glüherscheinung reagiert.

6. Von anderen Bildungsweisen des amorphen Siliciums seien noch erwähnt die Umsetzung des Kupfersilicids mit Schwefel und die Einwirkung von Siliciumfluorid auf Magnesium, bei der neben Magnesiumsilicid amorphes Silicium entstehen soll (Warren).

Eigenschaften des amorphen Siliciums. Das amorphe Silicium von Vigouroux stellt ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, von hellerer Farbe als die unreinen verschiedenen Modifikationen von Berzelius. Es ist sehr hygroskopisch und gibt adsorbiertes Wasser erst bei Rotglut ab. Das spez. Gewicht bei 15° beträgt 2,35. Die spez. Wärme wurde bei 21° zu 0,214 gefunden, sie ist größer als die des kristallisierten Siliciums, entsprechend der von A. Wigand gefundenen Regelmäßigkeit. Im Gebläseofen schmilzt es leicht und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen, wobei es sich an den kalten Stellen wieder kondensiert. In geschmolzenen Metallen ist es leicht löslich und bildet mit einer Anzahl von ihnen chemische Verbindungen (Silicide). Beim Auflösen in geschmolzenem Aluminium kehrt es in die kristallisierte Modifikation zurück. Im Vakuum auch bei hoher Temperatur sehr beständig, verbrennt es ziemlich schwierig bei Luftzutritt, leichter im Sauerstoffstrom, vollständig bei heftiger Rotglut unter Feuererscheinung zu SiO_2. Während flüssiges Fluor nicht einwirkt, vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmigem leicht unter Erglühen zu Siliciumfluorid; Chlor reagiert bei 450°, Brom bei 500°, Jod erst bei hoher Temperatur ohne Feuererscheinung. Hierbei entstehen die Halogenverbindungen SiX_4. Mit Schwefel verbindet sich Silicium bei 600° unter Feuererscheinung zu weißem amorphem Sulfid, mit Stickstoff erst bei 1000° unter Bildung von Nitrid. Phosphor und Arsen sind auch bei hoher Temperatur unwirksam. Mit Kohlenstoff, Titan, Zirkon und mit Bor vereinigt es sich im elektrischen Ofen, mit Wasserstoff tritt bei hoher Temperatur partielle Bildung von Siliciumwasserstoff SiH_4 ein. Fluorwasserstoffsäure löst es in gasförmigem und flüssigem Zustand leicht, HCl-Gas und ähnlich HBr und HJ wirken erst bei beginnender Rotglut langsam ein. Schwefelwasserstoffgas ist noch bei 400—500° unwirksam, während gasförmiges Ammoniak bei Rotglut unter Wasserstoffentwicklung langsam zersetzt wird. Wasserdampf reagiert bei heller Rotglut unter Wasserstoffentwicklung $Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$. — SO_2 wird durch Silicium selbst bei 1000° noch nicht reduziert. N_2O und NO reagieren bei 800° langsam unter Bildung von Nitrid und Oxyd. Phosphorpentoxyd wird bei Rotglut lebhaft unter Feuererscheinung zu elementarem Phosphor reduziert. Ähnlich wirken Arsen- und Antimonpentoxyd. CO_2 wird bei 800—1000° zu CO reduziert, welches selbst noch bei 1100° unverändert bleibt (vgl. S. 192ff.). Auch Bortrioxyd wird durch Silicium nicht reduziert. Somit scheinen, wenn man von den Alkali-

und Erdalkalimetallen absieht, nur Bor und Aluminium dem Si an Sauerstoffaffinität überlegen zu sein.

Wäßrige Lösungen von Säuren, auch von konzentrierter Flußsäure, sind bei 100° unwirksam, nur ein Gemisch von Salpeter- und Flußsäure löst Silicium unter starker Gasentwicklung auf. Silicium wirkt auf Fluoride, Chloride und Bromide von Schwermetallen, sowie auf manche Oxyde und Sulfide reduzierend. Beim Zusammenschmelzen von Silicium mit festem Ätznatron tritt Feuererscheinung unter Bildung von Natriumsilicat und Wasserstoffentwicklung auf. Auch eine wäßrige Lösung von Natronlauge löst das amorphe Silicium unter Wasserstoffentwicklung, während wäßriges Ammoniak als viel schwächere Base unwirksam ist. Carbonate werden beim Schmelzen unter Kohlenoxydentwicklung reduziert. Von Oxydationsmitteln reagieren besonders heftig Kaliumbichromat und Bleichromat, erst bei hoher Temperatur wirken geschmolzenes Kaliumchlorat und -nitrat. Ein Gemenge von Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure greift Silicium nicht an, während Kohlenstoff unter diesen Bedingungen glatt oxydiert wird.

Darstellung des kristallisierten Siliciums. Deville erhielt zuerst im Jahre 1854 die kristallinische Modifikation des Siliciums durch Schmelzelektrolyse von unreinem siliciumhaltigem Natrium-Aluminiumchlorid. Bei der Behandlung des erhaltenen Aluminiums mit Salzsäure blieb das Silicium in Form glänzender, kristallinischer Blättchen zurück. Ebenfalls zufällig fand Wöhler das kristallisierte Silicium auf, als er Natriummetall auf Kryolith einwirken ließ. Die erhaltenen Aluminiumkügelchen ließen bei der gleichen Behandlung mit Salzsäure kristallisiertes Silicium zurück. Ein für die praktische Gewinnung des kristallisierten Siliciums geeignetes Verfahren gab später Wöhler an. Man schmilzt nach ihm 1 Teil Aluminium mit 20 Teilen Natriumsiliciumfluorid etwa eine Viertelstunde in einem hessischen Tiegel, und behandelt die erkaltete Schmelze, in welcher sich das Silicium in Form eines Klumpens befindet, mit Salzsäure und Flußsäure. Bequem läßt sich auch die kristallisierte Modifikation nach der nur wenig abgeänderten Methode von Vigouroux gewinnen, der 125 g Aluminium und 40 g Kaliumsiliciumfluorid in einem Eisentiegel eine halbe Stunde im Perrotschen Ofen zur Maximalglut erhitzte und eine ungefähre Ausbeute von 50 g reinen Siliciums erhielt. Das geschmolzene Aluminium löst bei hoher Temperatur außerordentlich leicht Silicium auf und scheidet es beim Erkalten zum größten Teil und zwar in der kristallisierten Form wieder ab. In analoger Weise wie Aluminium wirken Metalle wie Zinn, Silber und besonders Zink. Es gelingt beim Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit diesen Metallen seine Überführung in die kristallisierte Form außerordentlich leicht. Deville und Caron erhitzten 3 Teile Kaliumsiliciumfluorid, 1 Teil Natrium und 1 Teil gekörnten Zinks zum Schmelzen und erhielten nach der gewöhnlichen Behandlung mit Säuren besonders gut ausgebildete oktaedrische Kristalle. An Stelle von Natrium empfiehlt Vigouroux jedoch als besser die Verwendung von Aluminiumschnitzeln. Bei dem obigen Darstellungsverfahren kann auch geschmolzenes Silicium erhalten werden, welches beim Erstarren meist wieder kristallinisch wird. Bequemer ist jedoch die in der Technik durchgeführte Darstellung im elektrischen Ofen, die zuerst Moissan bei seinem Versuch zur Destillation des Siliciumdioxyds in einem Kohletiegel ausführte. Auch bei Gegenwart von Metallen wie Kupfer und Mangan gelingt die Reduktion des Oxyds durch Kohle, es entstehen neben elementarem Silicium Silicide. Bei

der Behandlung mit Säuren bleibt das nicht chemisch gebundene Silicium zurück. Auch mit Hilfe von Siliciumcarbid gelingt die Reduktion des Oxyds im elektrischen Ofen nach Scheid. Viel früher wurde jedoch Silicium, wenn auch nur in geringer Ausbeute, elektrolytisch gewonnen. So schmolz Deville ein Gemenge gleicher Teile von Fluornatrium und Fluorkalium und trug in die Schmelze Kieselsäure ein, die sich rasch auflöste. Wurden nun in die Schmelze die Pole einer Bunsenbatterie eingetaucht, so schied sich an der negativen Elektrode Silicium ab, welches bei Verwendung von Platinelektroden sich mit diesem Metall vereinigte. Die späteren ähnlichen Versuche von Ullik, Hampe und Minet lassen erkennen, daß die Gewinnung von Silicium auf elektrolytischem Wege praktisch nur geringe Bedeutung besitzt. Das gleiche gilt von den Versuchen von Groß, der durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumsilicat mit Wechselströmen Silicium herzustellen hoffte.

Dagegen läßt sich kristallisiertes Silicium nach einem Verfahren von Gattermann sehr leicht gewinnen, wenn man nämlich den zur Herstellung von unreinem amorphen Silicium dienenden Schmelzrückstand mit Zink zusammenschmilzt. Auch durch Zersetzung von siliciumreichen Siliciden wie Kupfersilicid kann man durch Zusammenschmelzen mit Zink kristallisiertes Silicium erhalten. Endlich hat noch Kühne das Goldschmidtsche Verfahren zur Siliciumdarstellung benutzt, indem er ein Gemenge von 400 g Aluminium, 500 g Schwefel und 360 g Siliciumdioxyd mit Hilfe einer Zündkirsche zur Entzündung brachte. Zweckmäßig bedeckt man bei dieser Darstellung jedoch die Masse mit einer Schicht von Magnesiumpulver.

Von einigen Forschern wird auch eine sogenannte graphitartige Form von dem gewöhnlichen kristallisierten Silicium, welches auch als diamantartiges bezeichnet wird, unterschieden; doch ist es noch zweifelhaft, ob wirkliche Unterschiede vorhanden sind, da die beiden Modifikationen sowohl in physikalischer wie in chemischer Hinsicht miteinander übereinzustimmen scheinen.

Eine besondere Modifikation aber scheint in dem kristallisierten Silicium von Moissan und Siemens vorzuliegen, welches sich in Flußsäure leicht löst. Es entsteht beim Zusammenschmelzen von Silicium und Silber, wobei darauf zu achten ist, daß die Sättigungsgrenze für die Löslichkeit des Siliciums nicht erreicht wird. Abgesehen von der Löslichkeit in Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich auch diese Modifikation nur wenig von dem gewöhnlichen kristallisierten Silicium. Die Dichte 2,42 ist etwas geringer als die des gewöhnlichen kristallisierten Siliciums 2,49, jedoch höher als die des amorphen.

Eigenschaften des kristallisierten Siliciums. Das kristallisierte Silicium bildet dunkeleisenschwarze, metallisch glänzende, undurchsichtige Oktaeder, Blättchen und Tafeln, welche dem Graphit äußerlich sehr ähnlich sind. Die Kristalle gehören dem regulären System an. Die Hauptform ist das Oktaeder, dessen Winkel 109^0 28′ beträgt. Es ist sehr hart und spröde, ritzt und schneidet Glas, Härte 7 nach Rydberg. Das spez. Gewicht d_{10}^{10} beträgt nach Wöhler 2,39, womit die meisten übrigen Beobachter übereinstimmen. Die spez. Wärme wurde von Regnault zwischen 19^0 und 98^0 zu 0,1675 und 0,1672, zwischen 12^0 und 100^0 zu $0{,}1742^0$ und 0,1781 gefunden. Fast den gleichen Wert ergab geschmolzenes Silicium, $0{,}1747^0$, zwischen 21^0 und 100^0. Weitere Messungen liegen von Kopp vor; besonders ausführlich studierte F. Weber die spez. Wärme zwischen $-39{,}8^0$ und $232{,}4^0$.

t	c	t	c
$-39{,}7^0$	0,136	$+156{,}60^0$	0,1964
$+43{,}13^0$	0,1697	$+212{,}00^0$	0,2011
$+71{,}07^0$	0,1833	$+252{,}05^0$	0,2029
$+100{,}09^0$	0,1901		

Forch und Nordmeyer fanden die spez. Wärme bei -184^0 zu 0,0876 im Mittel aus 2 Bestimmungen. Die spez. Wärme ändert sich demnach in den niedrigeren Temperaturgraden sehr stark und erreicht bei 200^0 einen fast konstanten Grenzwert. Bei hoher Temperatur ist auch die Atomwärme nur wenig geringer als nach dem Dulong-Petitschen Gesetz zu erwarten ist, sie ist bei $300^0 = 5{,}75$. Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Fizeau $\alpha_{\Theta=40} = 0{,}00000763$, die Änderung des Koeffizienten für

$$1^0 : \frac{\Delta\alpha}{\Delta\Theta} = 1{,}69;$$

Ausdehnung der Längeneinheit zwischen 0 und 100^0

$$100 \cdot \left(\alpha_{\Theta=40} + 10 \cdot \frac{\Delta\alpha}{\Delta\Theta}\right) = 0{,}000780.$$

Nach Richards ist die Kompressibilität des Siliciums $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ pro 1 Megabar, somit die kleinste aller Elemente.

Kristallisiertes Silicium leitet die Elektrizität wie Graphit. Beim Durchgang des elektrischen Stromes tritt Erwärmung ein. Bei höherer Temperatur ist der Widerstand entgegen dem Verhalten der Metalle geringer. Bei 800^0 beträgt er 40 Proz. weniger als bei 0^0. Die magnetische Suszeptibilität bestimmte St. Meyer zu $0{,}010 \cdot 10^{-6}\,\varkappa$ für die Masseneinheit des kristallisierten Siliciums bei 16^0 während Siliciumpulver eine Suszeptibilität von $0{,}2 \cdot 10^{-6}\,\varkappa$ bei 17^0 aufwies. Ein bestimmter Wert für die Atomrefraktion läßt sich aus den Bestimmungen des Brechungsvermögens an Quarz, den Siliciumhaloiden und organischen Siliciumverbindungen nicht angeben, da, wie besonders Gladstone und Abati gezeigt haben, die Atomrefraktion des Siliciums in hohem Grade konstitutiven Einflüssen unterworfen ist. Das Spektrum des Siliciums weist eine große Anzahl von Linien auf, von denen die wichtigsten im Ultraviolett liegen.

Die chemischen Reaktionen des kristallisierten Siliciums gleichen im allgemeinen denjenigen des amorphen, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der weniger feinen Verteilung bei der kristallisierten Form meist erheblich geringer. Gegen Sauerstoff scheint kristallisiertes Silicium etwas beständiger zu sein als amorphes, auch erfolgt die Vereinigung mit Wasserstoff im elektrischen Lichtbogen viel schwieriger. Wasser, welches eine Spur Alkali enthält, löst kristallisiertes wie amorphes Silicium unter Wasserstoffentwicklung auf. Auch in Glasgefäßen löst sich Silicium bei längerem Kochen mit reinem Wasser, wahrscheinlich infolge der kleinen Mengen Alkali, welche aus dem Glas in Form von leicht hydrolysierbarem Natriumsilicat in Lösung geht. Daß diese Erklärung zutrifft, ergibt sich aus der Tatsache, daß in Quarz- oder in Platingefäßen kein Silicium in Lösung geht. Wasserdampf wird bei heller Rotglut auch durch kristallisiertes Silicium zersetzt; jedoch geht diese Reaktion nur partiell vor sich, da die entstehende Schicht von SiO_2, welche sich auf dem kristallisierten Silicium als Überzug bildet, eine weitere Einwirkung verhindert. Wird kristallisiertes Silicium nahe bei Weißglühhitze mit

Kohlensäure in Berührung gebracht, so entsteht Siliciumdioxyd und Carbosiliciumoxyd. Mit Stickstoff tritt in der Glühhitze direkte Vereinigung ein. Bei Anwesenheit von Stickstoff und Kohle oder im Cyandampf entsteht Carbazot-Silicium und andere Verbindungen, die besonders von Schützenberger und Colson untersucht worden sind.

Sehr verschieden ist das Verhalten des Siliciums gegenüber den Metallen. Mit den Alkalimetallen mit Ausnahme des Lithiums geht es keine Verbindungen ein. Chemische Verbindungen (Silicide) bilden dagegen die alkalischen Erden, das Magnesium, Beryllium, Mangan, Kupfer, Eisen, Nickel, Cobalt und Platin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Tantal, Vanadin, Antimon, Wismut und Cer, während Zink, Aluminium, Zinn, Blei, Cadmium, Gold, Silber und Quecksilber zwar bei hoher Temperatur ein gesteigertes Lösungsvermögen für Silicium zeigen, beim Abkühlen jedoch fast die Gesamtmenge des gelösten Siliciums wieder ausscheiden. Von Moissan und Siemens ist die Löslichkeit des Siliciums in Blei, Zink und Silber studiert worden.

Löslichkeit des Siliciums in Zink:

t	600°	650°	730°	800°	850°
% Si	0,06	0,15	0,57	0,92	1,62.

Löslichkeit des Siliciums in Blei:

t	1250°	1330°	1400°	1450°	1550°
% Si	0,025	0,070	0,150	0,210	0,790.

Löslichkeit des Siliciums in Silber:

t	Siliciummenge in Prozenten	In HF lösliches Silicium in Prozenten	In HF unlösliches Silicium in Prozenten
970°	9,22	5,35	3,87
1150°	14,89	4,02	10,87
1250°	19,26	3,66	15,60
1470°	41,46	6,63	34,83

Bei hoher Temperatur nimmt demnach der Gehalt der in Flußsäure löslichen neuen Modifikation des kristallisierten Siliciums erheblich ab. In der Technik wird neuerdings das Silicium dem Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen zugesetzt, um deren Eigenschaften besonders hinsichtlich der Härte und Festigkeit zu beeinflussen. Näheres siehe darüber in dem Abschnitt Eisen. Als Reduktionsmittel an Stelle von Aluminium hat es Neumann mit Erfolg benutzt; besonders wirksam aber ist es nach Goldschmidt, wenn es mit Calcium gemischt oder legiert zu Reduktionen angewandt wird.

Analytisches Verhalten. Zur Erkennung und Bestimmung des Siliciums in seinen Verbindungen wird vor allem seine Überführung in das Oxyd benutzt. In der qualitativen Analyse geschieht der Nachweis mangels charakteristischer Erkennungsreaktionen vor allem auf trockenem Wege mit Hilfe der Phosphorsalzperle, welche beim Schmelzen vor dem Lötrohr nur die basischen Bestandteile der Silicate löst, Siliciumdioxyd selbst aber nicht. Das ungelöst bleibende Oxyd schwimmt dann als sog. Skelett in der Perle. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Reaktion für geringe Mengen Silicium, wie sie z. B.

im Roheisen enthalten sind, versagt, und daß manche Silicate, wie besonders die Zeolithe, sich vollständig klar in der Perle auflösen, während siliciumfreie Mineralien wie Monazit, Apatit, Spinell und andere die charakteristische Skeletterscheinung geben. Um Irrtümer auszuschließen, schmilzt man deswegen zweckmäßig die auf Silicium zu prüfende Verbindung mit Natriumcarbonat, zersetzt die Schmelze durch Salzsäure und prüft den ungelöst bleibenden Rückstand mit der Phosphorsalzperle.

Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch, wenn man die zweite wichtige analytische Reaktion auf Silicium benutzt, indem man das Untersuchungsobjekt in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure und Fluorverbindungen (Flußspat, Kryolith u. dgl.) erhitzt. Bringt man über das Gemisch einen Glasstab, an dessen Ende sich ein Wassertropfen befindet, so trübt sich dieser bei Gegenwart von Silicium infolge der bei der Einwirkung von Siliciumfluorid auf Wasser entstehenden Kieselsäure. Während amorphes Siliciumdioxyd außerordentlich leicht mit Flußsäure reagiert, wird Quarz nur verhältnismäßig schwierig angegriffen. Deshalb empfiehlt Daniel, stets vor der Anstellung der Siliciumfluoridprobe die Alkalicarbonatschmelze auszuführen und das gebildete Silicat mit konzentrierter Schwefelsäure, wie oben beschrieben, zu zersetzen.

Für die quantitative Bestimmung des Siliciums kommt wegen seiner hervorragenden Glühbeständigkeit fast nur das Oxyd SiO_2 in Betracht. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden der zahlreichen Siliciumverbindungen stimmen darin prinzipiell überein, daß sie in erster Linie darauf hinarbeiten, die Kieselsäure durch Zusatz von Mineralsäuren von den basischen Bestandteilen abzuscheiden (resp. freies Silicium vorher durch Oxydation mit Königswasser in Kieselsäure überführen), und die abgeschiedene Säure durch längeres Erhitzen des eingedampften Filtrats auf 110^0 unlöslich zu machen. Die in verdünnter wäßriger Salzsäure dann unlöslich gewordene und durch Glühen in wasserfreies Oxyd übergeführte Kieselsäure ist unter allen Umständen durch Abrauchen mit Flußsäure auf Reinheit zu prüfen. Bezüglich der Einzelheiten dieser analytisch außerordentlich wichtigen Operation muß auf die große vorliegende Spezialliteratur verwiesen werden.

Außer der obigen allgemein anwendbaren und meist angewandten Methode zur Analyse der Silicate, welche fast sämtlich durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufgeschlossen werden können, kommen noch die folgenden weiteren Aufschlußmethoden in Betracht.

1. Zersetzung durch Salzsäure bei gewöhnlichem Druck. Man kann nach dem Verhalten gegen Salzsäure auf dem Wasserbade die Silicate in zwei Klassen teilen, in leicht und schwer zersetzbare Silicate, zwischen denen allerdings Übergangsglieder bestehen. Zur ersten Klasse gehören vor allem gewisse Schlacken und die Zeolithe, zur zweiten die größere Anzahl der komplizierten Aluminosilicate.

2. Zersetzung durch Salzsäure unter Druck.

3. Zersetzung mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure oder mit Ammoniumfluorid. Bei dieser Aufschlußmethode ergibt sich die Menge des Siliciums nur indirekt aus der Differenz. Sie dient vor allem zur Bestimmung der Alkalien.

4. Aufschluß mit Calciumcarbonat und Chlorammonium nach Smith. Diese Methode ist in Europa wenig gebräuchlich, jedoch nach Hillebrand

besonders zur Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen und für fluorhaltige Silicate sehr empfehlenswert.

5. Die Borsäuremethode von Jannasch.

6. Der Aufschluß mit Schwermetalloxyden oder Carbonaten, a) mit Bleioxyd, b) Bleicarbonat und c) Wismutoxyd.

Welche Methoden in jedem speziellen Fall bei der Silicatanalyse am zweckmäßigsten zur Anwendung gelangen, läßt sich nur nach der Natur und der Zusammensetzung des Untersuchungsobjektes bestimmen.

Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoffe. Mit Sicherheit bekannt und charakterisiert sind zwei Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung dem Methan und Äthan entsprechen. SiH_4 und Si_2H_6. Außerdem finden sich in der Literatur noch Angaben über einen wahrscheinlich polymeren Siliciumwasserstoff $(Si_2H_3)_x$, der durch Einwirkung elektrischer Funken auf SiH_4 entstehen soll und über ein dem Acetylen entsprechendes Silicoacetylen Si_2H_2. Diese Verbindung soll bei der Einwirkung von Säuren auf Calciumsilicid entstehen, ist vielleicht aber auch mit den von Wöhler entdeckten Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen (vgl. S. 353, 354) in Parallele zu stellen ist.

Der einfachste Siliciumwasserstoff, SiH_4, **Silicomethan,** wurde zuerst zufällig von Buff und Wöhler unter anderen gasförmigen Reaktionsprodukten erhalten, als sie siliciumhaltiges Aluminium als negative (von Buff und Wöhler aber als „positive" bezeichnet) Elektrode in eine Kochsalzlösung eintauchen ließen. Einfacher kann man derartige Gasgemische erhalten, wenn man Säuren auf siliciumhaltige Metalle (hierzu eignet sich besonders Magnesiumsilicid) einwirken läßt. Ausführliche Darstellungsmethoden hat später Wöhler angegeben, während Gattermann den bei der Reaktion von Magnesium auf Sand entstehenden Schmelzrückstand in konzentrierte Salzsäure einträgt. Alle diese Methoden führen jedoch nicht zum reinen Siliciumwasserstoff, der im Gegensatz zu den wasserstoffhaltigen Gemengen nicht selbstentzündlich ist. Die Reindarstellung gelingt nach dem Verfahren von Friedel und Ladenburg bei vorsichtigem Erhitzen von Silicoameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natrium. $4SiH \cdot (OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$. Welche Rolle hierbei das Natrium spielt, ist noch nicht aufgeklärt. Das entwickelte Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Will man aus einem Gasgemenge von Siliciumwasserstoff SiH_4, Wasserstoff und Si_2H_6, welches man nach Moissan und Smiles am besten aus Siliciummagnesium $SiMg_2$ durch Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure erhält, den reinen Siliciumwasserstoff SiH_4 isolieren, so kühlt man das Gasgemisch auf $-180-200^0$ mit flüssiger Luft. Da bei dieser Temperatur der Wasserstoff nicht kondensiert wird, gelingt die Trennung der beiden Siliciumwasserstoffe dadurch, daß man den Apparat langsam auf gewöhnliche Temperatur bringt, wobei der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Siliciumwasserstoff Si_2H_6 zurückbleibt. Durch wiederholte Ausführung dieser Operation gelingt eine vollständige Trennung der beiden Verbindungen.

Reiner Siliciumwasserstoff SiH_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, nicht selbst entzündliches Gas, dessen kritischer Punkt dicht bei 0^0 liegt. Bei -200^0 erstarrt das verflüssigte Gas zu einem festen Körper. Nach Ogier läßt es sich bei $+10^0$ selbst bei Anwendung von 200—300 Atm. Druck und

bei 0^0 durch 150—200 Atm. nicht mehr verflüssigen. Die zur Kondensation bei tieferer Temperatur notwendigen Drucke sind nach Ogier

t	-1^0	-5^0	-11^0
p	100	70	50 Atm.

Durch Erwärmung und Druckverminderung wird SiH_4 leicht zur Explosion gebracht. Oberhalb 400^0 wird es vollständig zersetzt, ohne daß niedere Verbindungen entstehen. Leitet man das Gas durch eine zur Rotglut erhitzte Röhre, so scheidet sich amorphes, fein verteiltes Silicium ab. Die geringe Menge des Gases, welche sich nach Dufour aus den Komponenten im elektrischen Lichtbogen bilden soll, wird im sogenannten dunklen Raum leicht wieder zersetzt. Bei der Einwirkung elektrischer Funken entsteht unter Wasserstoffentwicklung jener bereits erwähnte feste gelbe Siliciumwasserstoff, der durch Stoß zur Entzündung gebracht werden kann. Halogene sowie mehrere Chloride und Oxychloride, welche leicht Chlor abgeben, wie Kohlenoxychlorid, Antimon- und Zinnchlorid setzen sich mit Siliciumwasserstoff unter Entwicklung von Halogenwasserstoff und Bildung von Siliciumhaloiden um. Sauerstoff wirkt bei hoher Temperatur unter starker Licht- und Wärmeentwicklung ein, indem er Siliciumwasserstoff zu SiO_2 und Wasser oxydiert. Entzündet man das Gas und kühlt die Flamme durch einen in dieselbe gehaltenen Porzellanscherben, so setzt sich braunes Silicium ab. Durch die Lösungen von Säuren wird Siliciumwasserstoff nicht zersetzt, dagegen tritt beim Einleiten des Gases in Alkalilaugen stürmische Wasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von Alkalisilicat ein. Auf dieser Reaktion beruht die quantitative Bestimmung des Gases. Reduzierbare Metallsalzlösungen wie Kupfersulfat und Silbernitrat werden leicht zersetzt; es scheidet sich beim Einleiten von Siliciumwasserstoff ein Gemenge von Kupfer und Siliciumkupfer, resp. von Silber und Silbersilicid ab.

Siliciumwasserstoff, Si_2H_6, **Silicoäthan.** Die Trennung dieser Verbindung, welche dem bei der Einwirkung von Säuren auf Magnesiumsilicid entstehenden Siliciumwasserstoff- und Wasserstoff-Gemisch die Selbstentzündlichkeit verleiht, von den übrigen Gasen ist bereits bei SiH_4 beschrieben worden. Auch durch Zersetzung von Lithiumsilicid Li_6Si_2 durch konzentrierte Salzsäure kann der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Siliciumwasserstoff erhalten werden. Er ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und sich nur wenig darin löst, dagegen leicht in Siliciumäthylester in Lösung geht. Der Siedepunkt liegt bei $+52^0$, der Schmelzpunkt der mit Hilfe von flüssiger Luft erhaltenen Kristalle bei -138^0. Die Dampfdichte fand Moissan bei 100^0 zu 2,37, während für die Formel Si_2H_6 2,41 die theoretische ist.

Bei Luftabschluß zersetzt sich der flüssige Siliciumwasserstoff noch nicht bei 100^0. Über 250^0 zerfällt er in die Komponenten. Ähnlich tritt unter dem Einfluß von elektrischen Funken der Zerfall der Verbindung ein, wobei sich das Silicium in amorpher Form abscheidet. Bei Luftzutritt verbrennt Si_2H_6 unter glänzender Lichtentwicklung und Abscheidung von amorphem Silicium und SiO_2. Wäßrige Lösungen von Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat werden leicht zu den Metallen reduziert. Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat sowie Bromwasser bewirken schnelle Oxydation des Gases zu Kieselsäure. Konzentrierte Salpetersäure wirkt merkwürdigerweise nur sehr langsam, konzentrierte Salzsäure gar nicht, konzentrierte Schwefelsäure erst bei hoher Temperatur, dann aber sehr heftig ein. Mit Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelhexafluorid reagiert Si_2H_6 unter Explosion. Diese Erscheinungen

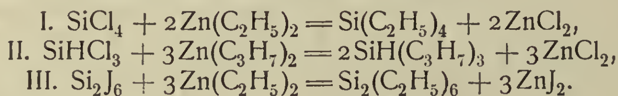
könnten vielleicht gegen die Annahme sprechen, daß Si_2H_6 als eine gesättigte, dem Äthan entsprechende Verbindung aufzufassen sei. Man würde dann annehmen können, daß Si_2H_6 als $(SiH_3)_2$ aufzufassen wäre, welches leicht in die ungesättigten Einzelmoleküle SiH_3 zerfiele. Zur quantitativen Bestimmung dient außer der Messung des Wasserstoffvolumens bei hoher Temperatur die dem SiH_4 analoge Reaktion mit Natronlauge, welche es gestattet, aus dem nach der Gleichung $Si_2H_6 + 4NaOH + 2H_2O = 2Na_2SiO_3 + 7H_2$ entwickelten Wasserstoffvolumen die Zusammensetzung der Verbindung zu entnehmen.

Der nur wenig untersuchte feste Siliciumwasserstoff wurde von Ogier durch elektrische Einwirkung auf gewöhnlichen Siliciumwasserstoff erhalten und soll der Formel Si_2H_3 entsprechen. Er ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Siliciumchloroform und Siliciumchlorid unlöslich, in Alkalilauge dagegen unter Wasserstoffentwicklung löslich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die gelbe amorphe Verbindung unter Funkensprühen. Auch beim Stoßen mit einem harten Körper tritt Zersetzung ein.

Noch weniger präzis sind die Angaben von Bradley über das Silicoacetylen, welches bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Calciumsilicid als kristalliner, gelber Körper entstehen soll.

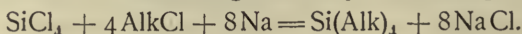
Siliciumalkylverbindungen. Die Siliciumalkylverbindungen zeigen in viel höherem Grade als die Wasserstoffverbindungen die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff. So entspricht $Si(C_2H_5)_4$ durchaus einem Kohlenwasserstoff $C(C_2H_5)_4$; das Silicium läßt sich auch in derartigen Verbindungen selbst durch starke Oxydationsmittel nicht vom Kohlenstoff trennen. Wie bei den Paraffinen entstehen durch Einwirkung von Chlor Substitutionsprodukte, die sich wie die Alkylchloride verhalten, mit Alkaliacetat die Chlorgruppe gegen $OCOCH_3$ austauschen und mit Wasser die entsprechenden siliciumhaltigen Alkohole liefern.

Als Bildungsweisen der Siliciumalkyle der Fettreihe kommt vor allem die Reaktion der Zinkalkyle auf die Siliciumhaloide in Betracht; es tritt bei dieser Reaktion Austausch des Haloids gegen Alkyl ein.



$$\text{I. } SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2,$$
$$\text{II. } SiHCl_3 + 3Zn(C_3H_7)_2 = 2SiH(C_3H_7)_3 + 3ZnCl_2,$$
$$\text{III. } Si_2J_6 + 3Zn(C_2H_5)_2 = Si_2(C_2H_5)_6 + 3ZnJ_2.$$

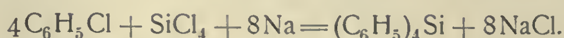
Die Reaktionen verlaufen jedoch nicht immer nach diesem einfachen Schema, so entstehen z. B. nach Gleichung 2 stets auch erhebliche Mengen der tetraalkylierten Verbindungen. Auch Kieselsäureester reagieren mit Zinkalkylen, indem die Alkoxylgruppen nacheinander gegen den Alkylrest ausgetauscht werden. Bequemer ist die Verwendung von Alkylchloriden und Natrium an Stelle der unangenehm zu handhabenden Zinkalkyle. Diese in der Fettreihe nicht allzu glatte Reaktion ist in der aromatischen Reihe, besonders von Polis zur Herstellung von Alkylverbindungen benutzt worden.



$$SiCl_4 + 4AlkCl + 8Na = Si(Alk)_4 + 8NaCl.$$

Auch trialkylierte Verbindungen lassen sich so gewinnen, so hat z. B. Taurke gezeigt, daß die Reaktion $SiHCl_3 + 3AlkCl + 6Na = SiH(Alk)_3 + 6NaCl$ bei des Amylverbindung leicht vonstatten geht, während Siliciumchloroform mit aromatischen Halogenalkylen nur Tetraalkylverbindungen liefert. Die Phenylgruppe läßt sich auch mit Hilfe von Quecksilberphenyl einführen, bei der Einwirkung auf Siliciumchlorid entsteht jedoch nicht die Tetraverbindung, sondern $C_6H_5SiCl_3$. Die Tetraphenylverbindung läßt sich jedoch mit Hilfe der Reaktion

von Polis, welche der Fittigschen Synthese in der Benzolreihe entspricht, gewinnen.



$$4 C_6H_5Cl + SiCl_4 + 8 Na = (C_6H_5)_4Si + 8 NaCl.$$

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der bisher dargestellten Alkylverbindungen und ihre physikalischen Konstanten, soweit letztere bestimmt sind.

Siliciumalkylverbindungen der Fettreihe.

Name	Formel	Siedepunkt	Spez. Gew.	Darsteller
Siliciumtetramethyl .	$Si(CH_3)_4$	30°	—	Friedel und Crafts
Siliciumtetraäthyl .	$Si(C_2H_5)_4$	152°	0,834 bei 0° 0,76890 bei 22,7°	Friedel und Crafts Abati
Siliciumtetrapropyl .	$Si(C_3H_7)_4$	213—214°	0,7723 bei 0° 0,7621 bei 15°	Pape
Siliciumtetraisoamyl	$Si(C_5H_{11})_4$	275°	—	Taurke
Siliciumtriäthylwasserstoff . . .	$SiH(C_2H_5)_3$	107°	0,751	Ladenburg
Siliciumtripropylwasserstoff . . .	$SiH(C_3H_7)_3$	170—171°	—	Pape
Siliciumtriisobutylwasserstoff . . .	$SiH(C_4H_9)_3$	204—206°	—	Taurke
Siliciumtriisoamylwasserstoff . . .	$SiH(C_5H_{11})_3$	245°	—	"
Siliciumhexaäthyl .	$Si_2(C_2H_5)_6$	250—253°	0,851 bei 0° 0,8403 bei 20°	Friedel und Ladenburg

Siliciumalkylverbindungen der aromatischen Reihe.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gew.	Darsteller
Siliciumtetraphenyl . . .	$Si(C_6H_5)_4$	233°	—	1,0780	Polis
Siliciumtetratolyl (m- u. p-Verbindung)	$Si(C_6H_4CH_3)_4$	m-150,8° p-228°	üb. 550° üb. 450°	1,1188 bei 20° 1,0793 bei 20°	"
Siliciumtetrabenzyl . . .	$Si(C_6H_5CH_2)_4$	127,5°	üb. 550°	1,0776 bei 20°	"
Siliciumtetranitrophenyl .	$Si(C_6H_4NO_2)_4$	93—105°	—	—	"
Siliciumdiäthylphenyl	$Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$	305—315°	—	—	Ladenburg
Siliciumtriäthylphenyl	$Si(C_6H_5)(C_2H_5)_3$	230°	—	0,9042 bei 0°	"
Siliciummonochlorphenyltriäthyl	$Si(C_6H_4Cl)(C_2H_5)_3$	260—265°	—	—	"
Triphenylsilican	$Si(C_6H_5)_3H$	200—203°	—	—	"
Äthyltriphenylsilican	$Si(C_6H_5)_3C_2H_5$	72—74°	—	—	"
Phenylmethylpropylsilican	$Si(CH_3) \cdot (C_6H_5)(C_3H_7)(C_2H_5)$	—	228-230°	—	Kipping
Phenylbenzyläthylpropylsilican	$Si(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)(C_2H_5)(C_3H_7)$	—	249-251°	—	"

Die wichtigsten physikalischen Konstanten der Siliciumhaloide.

Name	Formel	Formart bei gewöhnlicher Temperatur	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gew.	Darsteller
Siliciumfluorid	SiF_4	Gas	—97°	—90° (Sublimationspunkt)	3,6 (gasförmig, Luft=1)	Scheele, Berzelius, Ruff, Moissan
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	flüssig	—89°	+56,9°	1,5241	Berzelius, Thorpe, J. Meyer
Siliciumbromid	$SiBr_4$	"	+5°	+153,4°	2,77 bei 23,5°	Serullas, Abati
Siliciumjodid	SiJ_4	fest	+120,5°	ca. 290°	—	Friedel
Siliciumfluoroform . .	$SiHF_3$	Gas	ca. —110°	—80,2°	—	Ruff u. Albert
Siliciumchloroform . .	$SiHCl_3$	flüssig	—134°	+33°	1,3438 bei 15°	Friedel u. Ladenburg
Siliciumbromoform . .	$SiHBr_3$	"	unter —60°	+109—110°	ca. 2,5	Buff u. Wöhler, Gattermann
Siliciumjodoform . . .	$SiHJ_3$	fest	+8°	106° bei 14 mm Hg	3,314 bei 20°	Wöhler, Ruff
Siliciumchlorobromide .	$SiCl_3Br$	flüssig	—	+80°	—	Besson
"	$SiCl_2Br_2$	"	—	103—105°	—	"
"	$SiClBr_3$	"	—39°	126—128°	2,432	Besson, Reynolds
Siliciumchlorojodide . .	$SiCl_3J$	"	—	113—114°	—	Besson
"	$SiCl_2J_2$	"	—	172°	—	"
"	$SiClJ_3$	"	+2°	234—237°	—	"
Siliciumbromojodide . .	$SiBr_3J$	"	+14°	192°	—	Friedel, Besson
"	$SiBr_2J_2$	fest	+38°	230—231°	—	Besson
"	$SiBrJ_3$	"	+53°	255°	—	"
Siliciumhexachlorid . .	Si_2Cl_6	flüssig	—1°	145—146°	—	Friedel, Troost u. Hautefeuille
Siliciumhexabromid . .	Si_2Br_6	"	—	240°	—	Friedel
Siliciumhexajodid . . .	Si_2J_6	fest	+250°	—	—	Friedel u. Ladenburg
Siliciumoktochlorid . .	Si_3Cl_8	flüssig	—	210—215°	—	Gattermann

Die Alkylverbindungen des Siliciums der Fettreihe sind beständige, in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeiten, während die Verbindungen der aromatischen Reihe bei gewöhnlicher Temperatur meist fest sind und teilweise gut kristallisieren. Mit der speziellen Chemie der siliciumorganischen Verbindungen haben sich besonders Friedel und Crafts, Ladenburg, Polis, Taurke und neuerdings besonders Kipping und Reynolds beschäftigt. Auch eine optisch aktive Siliciumverbindung scheint nach Kipping zu existieren.

Allgemeines über die Siliciumhaloide. Die Affinität der Halogene zum Silicium ist wahrscheinlich erheblich geringer als die des Sauerstoffs. Dies ergibt sich aus der starken Hydrolyse, welche das Chlorid, Bromid und Jodid sowie die gemischten Halogenverbindungen der allgemeinen Formel SiX_4 beim Zusammenbringen mit Wasser erleiden, wobei Kieselsäure abgeschieden und zugleich die betreffenden Halogenwasserstoffsäuren frei werden; nur bei der Zersetzung des Fluorids bleibt dieser hydrolytische Prozeß auf halbem Wege stehen, indem neben der unlöslichen Kieselsäure die komplexe Siliciumfluorwasserstoffsäure durch Komplexbildung entsteht. Vom Fluor leitet sich mit Sicherheit nur die eine Verbindung SiF_4 ab, während Halogenverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung Si_2X_6 beim Chlorid, Bromid und Jodid bekannt sind. Bisher isoliert steht das Siliciumoktochlorid Si_3Cl_8; diese Verbindung sowie die Haloide Si_2X_6 zeigen ungesättigten Charakter und könnten ev. als Derivate des dreiwertigen Siliciums aufgefaßt werden.

Eine Übersicht der wichtigsten Konstanten der Siliciumhaloide gibt die Tabelle auf S. 302, in der unter den Darstellern sowohl die Entdecker der einzelnen Verbindungen als auch diejenigen Forscher aufgeführt sind, welche sich besonders mit der Bestimmung der physikalischen Konstanten beschäftigt haben.

Siliciumfluorid, SiF_4, ist die einzige sicher bekannte Verbindung zwischen Silicium und Fluor, wenn man von den wenig charakterisierten Subfluoriden absieht; letztere sollen nach den Angaben von Troost und Hautefeuille und Deville bei der Einwirkung von Siliciumfluoriddampf auf elementares Silicium bei einer dem Erweichungspunkt des Glases naheliegenden Temperatur und bei darauf folgender plötzlicher Abkühlung entstehen und reduzierende Eigenschaften besitzen. Es steht dahin, ob sie als Derivate des zwei- oder dreiwertigen Siliciums anzusehen sind.

SiF_4 selbst gehört zu den am frühesten bekannten Siliciumverbindungen. Durch direkte Synthese aus den Elementen wurde es jedoch erst in neuerer Zeit von Moissan erhalten. Zu seiner Darstellung erhitzt man gewöhnliche Kieselsäure oder Silicate mit Flußsäure, welche selbst meist aus Fluorcalcium und Schwefelsäure entwickelt wird. Auf dieser Reaktion und der weiteren Umsetzung



$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

beruht die ätzende Wirkung der Flußsäure auf Glas. Sehr reines SiF_4 läßt sich nach Truchot durch Zersetzung von Bariumsiliciumfluorid in der Wärme erhalten. 30—40 g getrocknetes Salz liefern bei starkem Erhitzen etwa zwei bis drei Liter des Gases. Man fängt das Fluorid über Quecksilber auf und muß auf peinlichsten Ausschluß vom Wasser bedacht sein. Zur Entfernung von HF, welche bei der üblichen Darstellungsmethode des Gases aus Sand, Flußspat und Schwefelsäure dem Fluorid stets in kleinen Mengen

anhaftet, leitet man das Gas am besten durch eine zur Rotglut erhitzte und mit Glaswolle gefüllte Röhre und kühlt dann allmählich auf —60° ab, wodurch alle Flußsäure kondensiert wird; Siliciumfluorid selbst läßt sich dann leicht mit Hilfe von flüssiger Luft zu einer undeutlich kristallinischen Masse kondensieren.

Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft stark raucht unter Bildung von Nebeln, die aus dem sauerstoffhaltigen Siliciumfluorhydrin bestehen sollen. Es rötet Lackmuspapier. Nach Faraday läßt es sich unter 9 Atm. Druck bei —105,5° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. Olszewski fand den Schmelzpunkt zu —102°, während Moissan —97° angibt. Bei gewöhnlichem Druck geht Siliciumfluorid direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über. Es hat nach Ruff und Albert bei —90° den Sublimationsdruck 759,0 mm Hg. Moissan bestimmte den Schmelzpunkt bei 2 Atm. Druck zu —77°, den Siedepunkt bei 941 mm Quecksilber zu —75°. Der kritische Punkt liegt bei —1,5° und der kritische Druck bei dieser Temperatur beträgt 50 Atm. Das spezifische Gewicht des Gases, welches theoretisch 3,619 beträgt, wurde von mehreren Beobachtern zu 3,5735 (Davy), 3,6 (Dumas) und 4,17 (Dalton), bestimmt; letzterer Zahl kommt wohl keine große Bedeutung zu. Die Bildungswärme Si(krist.) + 4F = SiF_4 (Gas) bestimmte Guntz zu 239,8 Cal; diese große Bildungswärme deutet bereits auf die Beständigkeit der Verbindung. Selbst bei der Einwirkung elektrischer Funken und der dunklen elektrischen Entladung wird sie nicht angegriffen. Im Flammenbogen dagegen soll nach den Beobachtungen von Troost und Hautefeuille elementares Silicium abgeschieden werden. Auch die meisten Leichtmetalle bewirken keine Zersetzung. Metalle wie Kalium und Natrium verbrennen leicht in dem Dampf unter Bildung von Fluoriden; ebenso reagieren verschiedene Metalloxyde in der Glühhitze. Sie absorbieren das Gas unter Wärmeentwicklung, zum Teil auch unter Feuererscheinung, wie z. B. gebrannter Kalk; bei der Reaktion entstehen dann Gemische von SiO_2 und Fluorid. Glas wird bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig angegriffen, besonders wenn es sehr trocken ist. Ebenso werden auch trockene Carbonate und Borate der Alkalimetalle in der Kälte nicht zersetzt. Die wichtigste Reaktion des Siliciumfluorids ist die mit Wasser. Sie vollzieht sich unter starker Wärmeentwicklung und führt unter Abscheidung von Kieselsäure zu einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Läßt man diese Reaktion bei Rotglut eintreten, so besitzt das entstehende Siliciumdioxyd kristallinische Struktur, wie zuerst Daubrée fand. Überhaupt spielt SiF_4 in der Mineralsynthese eine wichtige Rolle, es gehört zu den typischen „Mineralbildnern“.

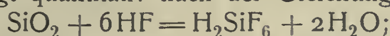
Konzentrierte wäßrige Flußsäure absorbiert das Gas unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure ohne Abscheidung von Kieselsäure. Kristallisierte, wasserhaltige Borsäure absorbiert es langsam unter partieller Umsetzung zu Borfluorwasserstoffsäure. Mit einigen Oxyden wie BaO, CaO, ZrO_2 Al_2O_3 vereinigt es sich zu noch wenig untersuchten Verbindungen, mit trockenem Ammoniak zu $SiF_4 \cdot 2NH_3$; mit Phosphorwasserstoff tritt erst bei sehr starkem Druck (50 Atm.) und tiefer Temperatur (—22°) die Bildung einer Additionsverbindung ein, $3SiF_4 \cdot 2PH_3$, deren Dissoziationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur aber bereits so groß ist, daß die Verbindung wieder in die Komponenten zerfällt. Das Verbindungsverhältnis $SiF_4 : PH_3$ ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Siliciumfluorid reagiert auch mit organischen Verbindungen,

mit Alkohol unter Bildung von Kieselsäureester und Siliciumfluorwasserstoffsäureester. Ferner mit Aceton; außerdem sind eine Reihe von Verbindungen mit organischen Basen beschrieben.

Siliciumfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6. Siliciumfluorid vereinigt sich zwar nicht mit wasserfreier Flußsäure, wohl aber tritt die Vereinigung beider Gase bei Gegenwart von Wasser ein. Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht auch beim Auflösen von Kieselsäure in wäßriger Flußsäure. Die übliche Darstellungsweise im Laboratorium benutzt jedoch die Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser, wobei zwar nur verdünnte Lösungen gewonnen werden, die aber für analytische Zwecke genügend konzentriert sind. Da sich beim Eintritt des Gases des Siliciumfluorids in Wasser sofort gallertartige Kieselsäure abscheidet, so muß man das Gas, um einer Verstopfung des Zuleitungsrohres vorzubeugen, unter eine Quecksilberschicht austreten lassen, über der sich Wasser befindet. Reine Kieselfluorwasserstoffsäure läßt sich auch nach Fleischer durch Zersetzung von Calciumsiliciumfluorid mit Schwefelsäure erhalten. Sehr große Mengen der Säure werden ferner bei der Zersetzung der Mineralphosphate, welche fast stets fluorhaltig sind, in der Superphosphatfabrikation gewonnen. Die wasserfreie Verbindung H_2SiF_6 ist nicht bekannt.

Die gasförmige Verbindung ist jedenfalls weitgehend in die Komponenten Flußsäure und SiF_4 gespalten. Aus Dampfdichtebestimmungen von Baur an einer Säure, welche aus Bariumsiliciumfluorid und Schwefelsäure entwickelt war, ergab sich bei 23^0, $31{,}5^0$ und 42^0 und Drucken von ca. 700 bis 1350 mm Hg das scheinbare Molekulargewicht zu 80,2—82,4. Wäre die Säure nicht dissoziiert, so betrüge das Molekulargewicht 144,4. Bei vollkommener Dissoziation in 2 Moleküle HF und 1 Molekül SiF_4 würde der Wert 48,13 betragen, vorausgesetzt, daß die Flußsäure ein normales Verhalten zeigt; dies ist jedoch nicht der Fall: Flußsäure hat unter den genannten Versuchsbedingungen Dampfdichten, die einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 20—60 entsprechen. Eine exakte Ermittlung des H_2SiF_6-Gleichgewichts ließ sich infolge dieser komplizierten Verhältnisse nicht ermöglichen; jedenfalls läßt sich aber mit Sicherheit erkennen, daß unter den obigen Bedingungen mehr als die Hälfte der Säure in SiF_4 und 2HF zerfallen ist. Bei abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur schreitet der Zerfall nur sehr langsam fort.

Die wäßrige Lösung der Kieselflußsäure enthält keine merklichen Mengen freier Flußsäure, wie Baur nachwies. Die Auflösung von SiO_2 in Flußsäurelösung erfolgt quantitativ nach der Gleichung:



$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O;$$

selbst beim starken Verdünnen einer H_2SiF_6-Lösung wird kein SiO_2 abgeschieden. Umgekehrt vermögen auch siedende, konzentrierte Lösungen von H_2SiF_6 kein SiO_2 mehr zu lösen, wenigstens haben die bisherigen Untersuchungen keinen Anhalt für die Existenz einer Verbindung geliefert, in der das Verhältnis Si : F größer als $^1/_6$ ist.

Aus verdünnten Lösungen können beim Eindampfen konzentriertere gewonnen werden, in denen aber das Verhältnis SiF_4 : HF dann im allgemeinen nicht mehr 1 : 2 bleibt. Erhitzt man Lösungen der Siliciumfluorwasserstoffsäure zum Sieden, so ist bei Anwendung konzentrierterer als 13,3 prozent. Lösungen der Dampf reicher an Siliciumfluorid als an Fluorwasserstoff, die zurückbleibende Lösung reichert sich somit an Flußsäure an und vermag nun SiO_2 zu lösen, also Glas zu ätzen; das gleiche muß von der dampf-

förmigen, mit der Flüssigkeit im Gleichgewichte befindlichen Phase gelten. Im kondensierten Destillat freilich muß sich SiO_2 abscheiden. War die Lösung schwächer als 13,3 Proz., so ist der Dampf reicher an HF und in der Lösung entsteht freie SiO_2, die zunächst kolloidal gelöst bleibt und erst nach längerer Zeit ausfällt. Nur Lösungen vom Gehalt 13,3 Proz. entsenden einen Dampf, der, abgesehen von H_2O, die beiden Stoffe im molekularen Verhältnis 1 : 2 enthält. Da die beim Sieden wegdestillierenden Wasserdampfmengen so groß sind, daß die Lösung an Konzentration gewinnt, muß die genannte Konzentration stets beim Eindampfen zu überschreiten sein und eine völlig verdampfte Lösung hinterläßt daher keine SiO_2. Die kritische Konzentration von 13,3 Proz. wurde für einen Siededruck von 720 mm ermittelt und ist natürlich vom Druck abhängig.

Baur hat auch die Gleichgewichtskonstante für die Gasphase des heterogenen Systems $2H_2 + SiF_4 \rightleftarrows 4HF + SiO_2$ bestimmt. Er fand aus Partialdruckmessungen für $K = \frac{C_{SiF_4} \cdot C^2_{H_2O}}{C^4_{HF}}$,

bei $t =$	104^0	270^0
$K =$	$163 \cdot 10^7$	$5{,}4 \cdot 10^7$

Merkliche Mengen von ungespaltener H_2SiF_6 und assoziierter Flußsäuremolekel sind bei diesen Versuchstemperaturen im Dampf sicher nicht vorhanden.

Das spezifische Gewicht $d^{17,5}_{17,5}$ wäßriger Siliciumfluorwasserstoffsäurelösungen bestimmte Stolba:

% H_2SiF_6	Spez. Gew.	% H_2SiF_6	Spez. Gew.
2	1,0161	20	1,1748
4	1,0324	22	1,1941
6	1,0491	24	1,2136
8	1,0661	26	1,2335
10	1,0834	28	1,2537
12	1,1011	30	1,2742
14	1,1190	32	1,2951
16	1,1373	34	1,3162
18	1,1559		

Das Leitvermögen wäßriger Lösungen deutet darauf hin, daß die Säure ziemlich stark ist. Die rapide Zunahme des Molekularleitvermögens oberhalb $v = 256$ deutet, soweit bei den hohen Verdünnungen nicht die Versuchsungenauigkeiten hineinspielen, auf den Beginn starker Hydrolyse offenbar von SiF_4 in $4HF + SiO_2$.

Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Ostwald bei 25^0:

v	Λ	v	Λ
2	216	128	358
4	260	256	377
8	281	512	415
16	304	1024	495
32	324	2048	652
64	342	4096	847

Die Beweglichkeit des Ions SiF_6'' ergibt sich bei 22^0 zu 54,7 gemäß Messungen an Ag_2SiF_6 (s. d.).

Verdünnte wäßrige Lösungen lassen sich, wie aus den quantitativen Feststellungen von Baur ersichtlich ist, bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen aufbewahren, nach längerer Zeit wird jedoch aus dem Glas etwas Alkali, Calciumoxyd und eventuell vorhandenes Eisenoxyd aufgenommen, während alkoholische Lösungen Glas nicht angreifen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt schon in sehr geringen Mengen gärungshemmend. Auch das Natriumsalz ist zur Verwendung als Antiseptikum vorgeschlagen worden.

Werden konzentrierte Lösungen stark abgekühlt, so entstehen je nach den Bedingungen kristallisierte Hydrate, von denen das Hydrat mit 2 Wasser farblose harte Kristalle vom Schmelzpunkt 19^0 bildet. Über 19^0 zersetzt es sich in Flußsäure und Siliciumfluorid. Truchot beschrieb ein unterhalb 0^0 existenzfähiges Hydrat mit 4 Wasser, ein noch wasserreicheres vom Schmelzpunkt -13^0 erwähnte Baur. Er erhielt dasselbe beim starken Abkühlen einer 30proz. Säure.

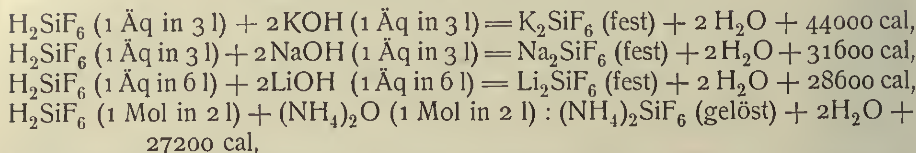
Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Allgemeines. Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche auch als Fluosilicate oder Metallsilicofluoride bezeichnet werden, entstehen bei der Auflösung von Metalloxyden, Hydroxyden, Carbonaten in Kieselfluorwasserstoffsäure, auch durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf feste oder gelöste Metallfluoride oder durch Auflösung von Fluoriden und Kieselsäure in wäßriger Flußsäure. Es ist aber stets darauf zu achten, daß die Lösung sauer bleibt, da besonders die Salze der schweren Metalle leicht Hydrolyse erleiden. Die meisten Salze sind gut kristallisiert und mit Ausnahme des Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Natrium- und Bariumsalzes in Wasser leicht löslich. Bei diesen handelt es sich offenbar um Schwerlöslichkeit infolge großer Stärke beider Ionen. Eine Reihe von Silicofluoriden sind durch eigentümliche Kristallformen ausgezeichnet und finden deshalb manchmal in der mikrochemischen Analyse Verwendung. Beim Glühen werden die Salze unter Abspaltung von Fluorsilicium zersetzt, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entweichen die Komponenten der Kieselfluorwasserstoffsäure. Schwieriger gelingt die Zersetzung mit Salpetersäure und Salzsäure, andererseits werden auch Nitrate und Chloride mit Ausnahme der Salze der Alkalimetalle durch Kieselfluorwasserstoffsäure unvollkommen zersetzt. Auch diese Erscheinungen lassen die Kieselfluorwaserstoffsäure als eine recht starke Säure erscheinen. Ebenfalls unvollständig ist die Zersetzung von Silicofluoriden durch Borsäure, welche auf der Bildung der stark komplexen Fluorborsäure und Abscheidung von Kieselsäure beruht; Kieselsäure selbst wirkt auf Borfluorkalium nicht ein, selbst nicht beim Kochen, wohl aber wird beim Vermischen von Salzsäure, Wasserglas und Borfluorkalium Kaliumsiliciumfluorid erhalten. Außerordentlich leicht werden die Fluorsilicate durch Alkalihydroxyde und Carbonate schon in der Kälte zersetzt, wobei sämtliches Silicium als gallertartige Kieselsäure zur Abscheidung gelangt. Hierauf beruht die Titrationsmethode von Stolba.

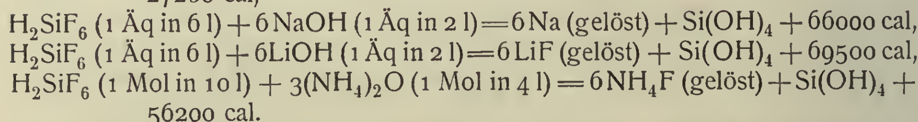
Die Silicofluoride sind besonders von Berzelius, Marignac, Stolba und Topsoe untersucht worden. Ein Teil derselben ist mit den Salzen der Titan- und Zinnfluorwasserstoffsäure isomorph. Die Neigung zur Bildung

von Doppelverbindungen zwischen den Salzen der schweren Metalle und der Alkalisilicofluoride ist nur sehr gering.

Thermochemie der Silicofluoride.

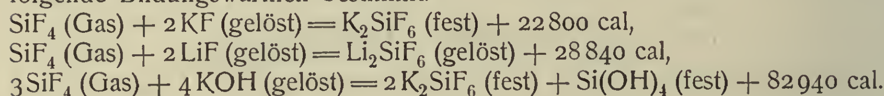


H_2SiF_6 (1 Äq in 3 l) + 2KOH (1 Äq in 3 l) = K_2SiF_6 (fest) + 2 H_2O + 44000 cal,
H_2SiF_6 (1 Äq in 3 l) + 2NaOH (1 Äq in 3 l) = Na_2SiF_6 (fest) + 2 H_2O + 31600 cal,
H_2SiF_6 (1 Äq in 6 l) + 2LiOH (1 Äq in 6 l) = Li_2SiF_6 (fest) + 2 H_2O + 28600 cal,
H_2SiF_6 (1 Mol in 2 l) + $(NH_4)_2O$ (1 Mol in 2 l) : $(NH_4)_2SiF_6$ (gelöst) + $2H_2O$ + 27200 cal,



H_2SiF_6 (1 Äq in 6 l) + 6NaOH (1 Äq in 2 l) = 6Na (gelöst) + $Si(OH)_4$ + 66000 cal,
H_2SiF_6 (1 Äq in 6 l) + 6LiOH (1 Äq in 2 l) = 6LiF (gelöst) + $Si(OH)_4$ + 69500 cal,
H_2SiF_6 (1 Mol in 10 l) + $3(NH_4)_2O$ (1 Mol in 4 l) = $6NH_4F$ (gelöst) + $Si(OH)_4$ + 56200 cal.

Die obigen Messungen rühren von Truchot her, außerdem liegen noch einige ältere Bestimmungen über die Neutralisationswärme der Kieselfluorwasserstoffsäure mit NaOH von Thomsen vor. Ferner hat Truchot noch folgende Bildungswärmen bestimmt.



SiF_4 (Gas) + 2KF (gelöst) = K_2SiF_6 (fest) + 22800 cal,
SiF_4 (Gas) + 2LiF (gelöst) = Li_2SiF_6 (gelöst) + 28840 cal,
$3SiF_4$ (Gas) + 4KOH (gelöst) = $2K_2SiF_6$ (fest) + $Si(OH)_4$ (fest) + 82940 cal.

Spezielle Beschreibung (in alphabetischer Reihenfolge).

Aluminiumsilicofluorid, $Al_2(SiF_6)_3$, weiße, in Wasser unlösliche Verbindung, welche bei der Einwirkung von H_2SiF_6 auf Tonerde entsteht. Überschüssige Tonerde scheidet Kieselsäure ab.

Ammoniumsilicofluorid, $(NH_4)_2SiF_6$, leicht löslich in Wasser, kristallisiert aus Lösungen, welche überschüssige Flußsäure und Ammoniumfluorid enthalten; in tesseralen Oktaedern oder in hexagonalen Tafeln. Am beständigsten ist das Salz in der oktaedrischen Form. Das spez. Gew. bestimmten Topsoe und Christiansen zu 1,97, Stolba zu 1,9469 bei 14^0. Beim Erhitzen tritt leicht Sublimation ein. Das spezifische Gewicht der sublimierten Kristalle beträgt 1,9966 bei $17,5^0$. Löslich in 5,38 Teilen Wassers von $17,5^0$, in 1,8 Teilen heißen Wassers.

Außer der normalen Verbindung ist noch eine abweichend zusammengesetzte von der Formel $(NH_4)_3 SiF_7$ bekannt, tetragonale Kristalle, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen verflüchtigen. Da die Verbindung aus Lösungen kristallisiert, welche viel überschüssiges Fluorammonium enthalten, ist sie vielleicht als Anlagerungsprodukt von 1 Mol NH_4F zu $(NH_4)_2SiF_6$ aufzufassen. Endlich erwähnt noch Knop die Verbindung $5NH_4F \cdot 3SiF_4$, welche er aus dem sogenannten Fluorkieselalkohol und alkoholischem Ammoniak erhielt.

Bariumsilicofluorid, $BaSiF_6$. Die Entstehung dieses schwerlöslichen Salzes dient sowohl als Reaktion auf Barium wie auf Silicofluoridionen. Mikroskopisch harte Kristalle. Das spez. Gew. beträgt nach Stolba 4,277 bei 21^0. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering. Fresenius fand 1 Teil des Salzes in 3802 Teilen kalten, in 3731 Teilen Wassers von 17,5, in 3315 Teilen von 21^0 und in 1175 Teilen kochenden Wassers gelöst. Durch Zusatz von Salz oder Salpetersäure nimmt die Löslichkeit zu, während Kieselfluorwasserstoffsäure die Löslichkeit zurückdrängt; auch durch Alkohol nimmt sie stark ab, was bei der quantitativen Bariumbestimmung benutzt wird.

Tammann fand eine Löslichkeit von 1 Teil des Salzes in 39060 Teilen 50 proz. Alkohol. Ausführliche Untersuchungen über die Löslichkeit in alkoholischer und wäßriger Salzsäure hat Fresenius angestellt mit Rücksicht auf die analytische Trennung des Bariums vom Strontium.

Berylliumsilicofluorid. Das Salz wird von verschiedenen Forschern als Sirup oder als porzellanartige Masse beschrieben.

Bleisilicofluorid. Berzelius erhielt nur eine gummiartige Verbindung, während Marignac 2 Hydrate des normalen Salzes $PbSiF_6 2H_2O$ kurze, monokline, in Wasser leicht lösliche Säulen und $PbSiF_6 4H_2O$, tafelförmige monokline Kristalle beschrieb, welche das Kristallwasser ziemlich fest gebunden halten und dasselbe vollständig erst bei hoher Temperatur mit Siliciumfluorid zusammen abgeben.

Cadmiumsilicofluorid, $CdSiF_6 \cdot 6H_2O$. Lange, gut ausgebildete hexagonale Säulen, in Wasser sehr leicht, auch in 50 proz. Alkohol noch ziemlich löslich.

Cäsiumsilicofluorid, Cs_2SiF_6, farblose reguläre Oktaeder oder Würfel vom spez. Gew. 3,3756 bei 17°, löslich in 166 Teilen Wasser von 17°, sehr leicht in heißem Wasser, nicht in Alkohol.

Calciumsilicofluorid, $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$. Farblose, anscheinend monokline Säulen, welche am besten bei nicht vollkommener Absättigung ($^2/_3$ der Menge) von H_2SiF_6 mit Calciumcarbonat entstehen vom spez. Gew. 2,254 nach Topsoe. Auch in 60 proz. Alkohol leicht löslich. Viel Wasser bewirkt hydrolytische Zersetzung unter Abscheidung von Calciumfluorid und Kieselsäure, diese Erscheinung spricht ebenfalls besonders deutlich dafür, daß die Beständigkeit des komplexen Anions SiF_6'' nicht sehr groß ist. Beim Glühen wird das Salz unter Bildung von Siliciumfluorid zersetzt.

Cersilicofluorid, amorphes Pulver, wohl kaum früher rein erhalten.

Chromsilicofluorid, grüne zerfließliche Masse, welche als Beize Verwendung gefunden hat.

Ferrosilicofluorid, $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, farblose Kristalle.

Ferrisilicofluorid, fleischrotes Gummi, in Wasser löslich.

Kaliumsilicofluorid, K_2SiF_6. Mikroskopischer, irisierender Niederschlag, welcher auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zu der Lösung eines Kaliumsalzes ausfällt. Die Kristallform des Salzes beschreibt Berzelius als rhomboedrisch oder hexagonal prismatisch, Marignac erhielt tesserale Oktaeder, welche zuweilen mit Würfelflächen, meist aber als drei oder sechsseitige Blättchen auftraten. Neuerdings beschrieb Goßner außer der gewöhnlichen kubischen Modifikation vom spez. Gew. 2,746 eine allerdings nur zweimal beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung des Salzes erhaltene β-Modifikation vom spez. Gew. 3,081. Stolba fand das spez. Gew. der gewöhnlichen Form zu 2,665 bei 17,5°. K_2SiF_6 löst sich in kaltem Wasser schwer, 1 Teil in 833 Teilen bei 17,5°, leichter in heißem 1 Teil in 104 Teilen. Kaliumsalze bedingen wie stets eine Erniedrigung der Löslichkeit; in starkem Alkohol ist das Salz praktisch unlöslich. Beim Erhitzen gibt es SiF_4 ab und schmilzt, jedoch ist die Zersetzung selbst bei hoher Temperatur unvollständig. Es dient zur Herstellung des Siliciums im amorphen und kristallisierten Zustande und wird besonders leicht durch Alkalihydroxyde, Carbonate und andere alkalisch reagierende Oxyde zersetzt.

Kobaltsilicofluorid, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$. Blaßrote in Wasser leicht lösliche Kristalle, hexagonal, rhomboedrisch und hemiedrisch vom spez. Gew.

2,067. Bildet mit Kupfersilicofluorid nach Goßner eine begrenzte Mischungsreihe.

Kupfersilicofluoride. Das Oxydulsalz, Cu_2SiF_6, ist ein amorphes, kupferrotes Salz, welches in feuchtem Zustand sehr leicht oxydiert und unter Abgabe von SiF_4 schmilzt. Das gut kristallisierte blaue monokline Cuprisalz $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$ ist auf verschiedenen Wegen erhalten und gut untersucht worden. Die Kristalle verwittern an der Luft und geben leicht 2 Mol Wasser ab. Das spez. Gew. der unverwitterten Kristalle beträgt 2,1576 bei 19°. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 17° 1 Teil in 0,428 Teilen. Alkohol löst viel schwieriger. Bei 20° betrug die Löslichkeit in 62, 85 und 92 Proz. Alkohol 1 Teil des Salzes in 17,5—17,9, 150 und 617 Teilen des Wasser-Alkoholgemisches. Außer dem normalen Hydrat mit $4H_2O$ wurde aus alkoholischer Lösung noch ein zweites Hydrat mit 5½ Mol H_2O erhalten.

Lithiumsilicofluorid, $Li_2SiF_6 \cdot 2H_2O$. Monokline, prismatisch in Wasser leicht lösliche Kristalle vom spez. Gew. 2,33 bei 12° (Stolba). Topsoe bestimmte die Dichte zu 2,244. Das wasserfreie Salz, das sein Kristallwasser vollständig bei 100° abgibt, zeigt bei 12° das spez. Gew. 2,88. 100 Teile Wasser lösen bei 17° 73 Teile des kristallisierten Salzes. Die Flüssigkeit reagiert stark sauer. Alkohol von 46 Gewichtsprozenten löst auf 100 Teile etwa 4, von 79 Gewichtsprozenten etwa 0,4 kristallisiertes Salz.

Magnesiumsilicofluorid, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. Hexagonale Rhomboeder vom spez. Gew. 1,788 bei 17,5°, welche an der Luft verwittern und bei 100° alles Kristallwasser und Siliciumfluorid abgeben. 1 Teil des Salzes geht in 1,534 Teilen kalten Wassers in Lösung. Aus der stark sauren Flüssigkeit scheidet sich beim Erwärmen Kieselsäure ab, die jedoch beim Erkalten wieder gelöst wird.

Mangansilicofluorid, $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Rosenrote, hexagonale Säulen vom spez. Gew. 1,9038 bei 17,5°. 100 Teile des Salzes lösen sich in 71,4 Teilen kalten Wassers.

Molybdänsilicofluoride sind von Berzelius beschrieben worden, jedoch nur wenig charakterisiert. Wasser zersetzt dieselben leicht.

Natriumsilicofluorid, Na_2SiF_6. Entsteht als gallertartiger, nicht opaleszierender Niederschlag auf Zusatz von H_2SiF_6-Lösungen zu nicht zu verdünnten Natriumsalzlösungen. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man aus der Gallerte hexagonale, meist zwölfseitige Prismen vom spez. Gew. 2,7547 bei 17,5°. Im chemischen Verhalten gleicht es dem Kaliumsalz durchaus, ist jedoch etwas leichter löslich als dieses. 1 Teil löst sich in 153,3 Teilen Wasser von 17,5° und in 40,66 Teilen siedenden Wassers. In konzentriertem Alkohol ist es praktisch unlöslich. Es findet Verwendung in der Emaillefabrikation und wird neuerdings vielfach als Nebenprodukt bei der Superphosphatfabrikation aus fluorhaltigen Rohphosphaten gewonnen.

Nickelsilicofluorid, $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$. In Wasser leicht lösliche, grüne Rhomboeder und sechsseitige Säulen, hexagonal-rhomboedrisch vom spez. Gew. 2,109. Bildet mit Zinksiliciumfluorid eine kontinuierliche Mischungsreihe (Goßner).

Quecksilbersilicofluoride, Oxydulsalz $Hg_2SiF_6 \cdot 2H_2O$, prismatische, farblose Kristalle. Oxydsalz $HgSiF_6 \cdot 6H_2O$, farblose, treppenförmig angeordnete Rhomboeder, welche sehr zerfließlich sind und durch Wasser zersetzt werden. Auch ein basisches, in kleinen gelben Nadeln kristallisiertes Salz $HgSiF_6 \cdot HgO \cdot 3H_2O$, welches wohl als eine chemische charakterisierte Verbindung anzu-

sprechen ist, ist beschrieben worden und wird wie das neutrale Salz beim Eindampfen einer Lösung von Quecksilberoxyd und H_2SiF_6 erhalten. Reines Wasser zersetzt die Verbindung ebenfalls unter Abscheidung unlöslicher gelber Niederschläge.

Rubidiumsilicofluorid, Rb_2SiF_6, fällt wie das Kalium- und Natriumsalz als kristallinischer Niederschlag auf Zusatz von H_2SiF_6 zu Rubidiumsalzen aus. Die regulären Kristalle besitzen das spez. Gew. 3,338 bei 20° und lösen sich in ca. 620 Teilen Wasser von 20° und in 73—74 Teilen siedenden Wassers.

Silbersilicofluorid, $Ag_2SiF_6 \cdot 4H_2O$. Körnige, an der Luft zerfließliche Kristalle. Quadratische Oktaeder, welche unter 100° schmelzen und ihr Kristallwasser beim Erhitzen unter Zersetzung verlieren.

Äquivalente Leitfähigkeit nach Nernst und Löb:

Mol/l	0,025	0,015	0,007	0,003	0,0015	0,0008
Λ	106,4	109,1	112,7	115,6	117,2	117,6

Die Überführungszahl des SiF_6''-Ions bei 22° im Silbersalz ist 0,466.

Strontiumsilicofluorid, $SrSiF_6 \cdot 2H_2O$. Monokline in Wasser und Alkohol lösliche Säulen vom spez. Gew. 2,99 bei 17,5°. Beim Erhitzen wird zuerst alles Wasser, hierauf erst SiF_4 abgegeben.

Thalliumsilicofluorid, Tl_2SiF_6, reguläre zu sechsseitigen Tafeln verzerrte Oktaeder, in Wasser leicht löslich. Das Salz wird von Werther als wasserfrei, von Kuhlmann mit einem Wassergehalt von 2 Mol beschrieben.

Uran- und Vanadinsilicofluoride sind kaum genügend untersucht.

Yttriumsilicofluorid, gallertartiger Niederschlag.

Zinksilicofluorid, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, wasserhelle, im Wasser leicht lösliche, hexagonale, rhomboedrische Säulen, welche mit der Nickelverbindung isomorph sind; spez. Gew. 2,104.

Zinnsilicofluorid. Eine kristallisierte Oxydulverbindung erwähnt Berzelius, doch ist die Existenz derselben nach Engelskirchen sehr unsicher, was bei der schwach basischen Natur des zweiwertigen Zinns, dessen Salze stark hydrolysiert sind, in Verbindung mit der ebenfalls leicht hydrolysierten H_2SiF_6 leicht begreiflich ist.

Silicofluoroform, $SiHF_3$. Diese für das Silicium besonders charakteristische Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Zinn- oder Titanfluorid auf Siliciumchloroform. Zur Herstellung von $SiHF_3$ mit Zinntetrafluorid muß man auf 220° erhitzen, während Titantetrafluorid schon bei 100—120° einwirkt. Als Erhitzungsgefäß benutzt man entweder eine Kupferbombe oder gut getrocknete Schießröhren. Beim Öffnen des erkalteten Erhitzungsgefäßes entweicht Siliciumfluoroform gasförmig. Durch starke Abkühlung läßt es sich zu einer Flüssigkeit kondensieren, welche bei —80,2° unter einem Druck von 758,8 mm Hg siedet und bei stärkerer Abkühlung kristallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa —110°. Die Dampfdichte fanden die Entdecker Ruff und Albert zu 3,02 im Mittel, während die Theorie 2,99 fordert.

Beim Erhitzen, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich das gasförmige Fluoroform in Wasserstoff, Siliciumfluorid und elementares Silicium. Es ist brennbar und bildet mit Luft ein explosives Gemenge, welches angezündet unter starker Detonation mit einer bläulichen Flamme zu amorpher Kieselsäure verbrennt. Wasser zersetzt das Gas unter Bildung von Kieselsäure, Flußsäure und Wasserstoff. Ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung geht die Zersetzung mit wäßriger Natronlauge vor sich, eine Reaktion,

die auch zur Analyse des Gases gedient hat. Mit absolutem Alkohol zersetzt es sich unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure, Wasserstoff und einem Gase, das vermutlich Orthokieselsäureäthylester, $Si(OC_2H_5)_4$, ist, während Siliciumchloroform unter Bildung von Orthosilicoameisensäureester $SiH(OC_2H_5)_3$ reagiert. Diese letztere Verbindung entsteht jedoch aus dem Fluoroform mittels Äther neben Äthylfluorid. Toluol löst ein seiner Menge gleiches Volumen des Gases.

Siliciumchloride. Man kennt bisher mit Sicherheit drei Verbindungen des Siliciums und des Chlors von der Zusammensetzung $SiCl_4$, Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8, während die Existenz eines Siliciumsubchlorürs, welches bei sehr hoher Temperatur bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf elementares Silicium nach den Angaben von Troost und Hautefeuille entstehen soll, unsicher erscheint.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, das normale Chlorid entsteht beim Erhitzen von amorphem oder kristallisiertem Silicium im Chlorstrom sowie bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle, welche für sich mit Chlor nicht oder nur wenig reagieren. SiO_2 gibt allerdings auch allein beim Erhitzen im Chlorstrom sehr geringe Mengen Chlorid. Die Ursache, daß die beiden Stoffe gemengt viel leichter reagieren, liegt darin, daß bei der gemeinschaftlichen Chlorierung die Bildung von Stoffen mit großem Energiegehalt vermieden wird. Chlor allein müßte bei der Reaktion auf SiO_2 neben $SiCl_4$ freien Sauerstoff, Kohle neben Kohlenoxyd freies Silicium liefern.

Mit Hilfe des obigen zuerst von Oersted benutzten Prinzips gelingt die Darstellung jedoch leicht. Gute Ausbeuten an Chlorid werden auch bei der Behandlung des Reaktionsproduktes, welches bei der Einwirkung von Magnesium auf SiO_2 entsteht, im Chlorstrom erhalten, wenn man die Reaktion in dem von Gattermann und Weinlig beschriebenen Schießofen bei 300 bis 310° vor sich gehen läßt. Es entstehen jedoch hierbei etwa 20 Proz. chlorärmere Siliciumverbindungen, vor allem Si_2Cl_6, welche von dem Tetrachlorid durch fraktionierte Destillation getrennt werden können. Auch durch Chlorierung der neuerdings im Handel erhältlichen Silicide wie Ferro-Silicium, Kupfersilicium u. a. läßt sich $SiCl_4$ in guter Ausbeute gewinnen. Eine bis 1892 ziemlich vollständige Übersicht aller weiteren Bildungsweisen und Darstellungsmethoden findet sich in der Dissertation von G. Rauter.

Siliciumtetrachlorid stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch dar, die an der Luft raucht und Lackmuspapier infolge der Einwirkung des Chlorids auf den Wasserdampf derselben durch Salzsäurebildung rötet. Bei —89° erstarrt es zu einer festen Masse. Die Angaben über den Siedepunkt differieren ziemlich erheblich. Es fanden

Sdp.	Druck	Jahr	Beobachter
59°	760,08	1847	J. Pierre
59°	760	1859	Dumas
56,81	760,0	1863	Regnault
58,0	756	1867	Haagen
57,57	760	1880	Thorpe
58	760	1898	Abati
56,9	760	1905	J. Meyer

Am zuverlässigsten dürften die neueren Untersuchungen von Julius Meyer und Becker sein, nach welchen man den Siedepunkt zu 56,9° bei 760 mm anzunehmen hat.

Die Dampfspannung des flüssigen $SiCl_4$ bestimmte Regnault zwischen —26,2° und +63,30°. Er leitete aus seinen Beobachtungen folgende Formel ab:

$$\log F = a + b\alpha^t,$$

worin F die Spannkraft des Dampfes in mm Quecksilber darstellt, a = 4,5959425, b = —3,3287708, $\log \alpha = 0{,}9965260 - 1$ und t gleich der in °C ausgedrückten Temperatur vermehrt um 26° ist.

Eine zweite Tabelle enthält die Beobachtungen über den Dampfdruck von $SiCl_4$ zwischen —25° und +65°. Neuere Untersuchungen rühren von Julius Meyer und Becker her:

t	0	5	10	15	20	25	56,9°
cm Hg	11,6	13,35	15,0	17,5	21,6	26,15	76,0

Das spez. Gewicht des flüssigen Chlorids ist ebenfalls häufig bestimmt worden. Es fanden:

Spez. Gew.	bei	bezogen auf Wasser von	Jahr	Beobachter
1,52371	0°	4°	1847	Pierre
1,49276	15°	4°	1860	Mendelejeff
1,52230	0°	4°	1880	Thorpe
1,50068	10,98°	4°	1861	Mendelejeff
1,52266	0°	4°	1880	Thorpe
1,4858	20°	20°	1867	Haagen
1,52644	0°	4°	1880	Thorpe
1,47556	22,9°	4°	1898	Abati

Für den Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Chlorids stellte Pierre auf Grund seiner Beobachtungen zwischen +58,59 und —32,43° folgende Formel auf:

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,294\,199\,069\ t + 0{,}0_5 2\,184\,143\,631\ t^2 + 0{,}0_7 4\,086\,4220\ t^3.$$

Die für die Temperaturen von 0—60° gültige Formel für das Volumen des Siliciumchlorids bei verschiedenen Temperaturen von Thorpe lautet:

$$V = v_0 + 0{,}0_2 1\,330\,946\ t + 0{,}0_5 2\,80978\ t^2 + 0{,}0_8 2\,15657\ t^3$$

Das Mol.-Volumen bei 0° des flüssigen $SiCl_4$ ergibt sich aus den Beobachtungen von Thorpe zu 120,80, wenn man das Molekulargewicht zu 169,48 annimmt. Aus den Beobachtungen von Pierre berechnet es sich zu 121,48. Den Ausdehnungskoeffizienten im Dampfzustande bestimmten Troost und Hautefeuille. Der Unterschied zwischen dem nach dem Gesetz von Boyle berechneten und dem beobachteten Dampfvolumen bei einer Steigerung des Drucks von einer halben auf eine Atmosphäre betrug bei 100° —2,07 Proz., bei 180° —0,455 Proz. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 100° und 124° hat den Mittelwert 0,00449 zwischen 125° und 180° 0,00399.

Die Dampfdichte bestimmte Dumas zu 5,9390. 1 l Dampf wiegt auf 0^0 und 760 mm Druck reduziert, 7,7154 g. Regnault berechnete die Dampfdichte zu 5,8833 und fand 5,86.

Die spezifische Wärme im flüssigen Zustand betrug:

Temperaturgrenzen	Spez. Wärme	Beobachter
0—20°	0,190	Regnault
5—10°	0,1914	"
10—15°	0,1904	"
15—20°	0,1904	"
13—50°	0,1995	Ogier

Messungen der spezifischen Wärme im Gaszustand rühren ebenfalls von Regnault her. Er fand die spez. Wärme bei konstantem Druck, dem Gewicht nach bezogen auf Wasser, zu 0,1322; dem Volumen nach, ebenfalls auf Wasser bezogen, zu 0,7778.

Die kritische Temperatur liegt nach Mendelejeff bei etwa 230°, die Dissoziationstemperatur jedenfalls viel höher, denn noch beim Erweichungspunkt des Porzellans bleibt das Chlorid unverändert. Elektrische Entladungen sind ebenfalls nach Lüdeking ohne Einwirkung.

Über die Bildungs- und Zersetzungswärme des $SiCl_4$ liegen ältere Messungen von Troost und Hautefeuille vor, die aber wahrscheinlich ziemlich ungenau sein dürften, da das von ihnen verwandte amorphe Silicium sicherlich unrein war. Die Bildung aus den Elementen ist nach diesen Messungen pro Mol von einer Wärmetönung von ca. 130 Cal begleitet. Berthelot ließ $SiCl_4$ auf das 140fache seines Gewichtes bei 9° einwirken und erhielt als Mittel aus drei Versuchen 69,0 Cal für 1 Mol $SiCl_4$. J. Thomsen bestimmte die Wärmeentwicklung von 1 Mol $SiCl_4$ in 3000 Mol Wasser bei 18° zu 69,3 Cal. Endlich fand Ogier die bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf Alkohol gebundene Wärme auf 1 Mol berechnet zu 11,5 Cal.

Die Verdampfungswärme beträgt nach Ogier für 1 g $SiCl_4$ bei Atmosphärendruck 37,4 cal, somit die molekulare: 6,3 Cal. Kapillaritätskonstante bei 15° 2,797, Molekularkohäsion bei 15° 712,3.

Messungen der Lichtbrechungsexponenten hat Haagen für die Linie α, β und γ des Wasserstoffspektrums angestellt und daraus das molekulare Brechungsvermögen bei 20° berechnet. Nach seinen Messungen betrug:

$$n_\alpha = 1{,}4119, \quad n_\beta = 1{,}4200, \quad n_\gamma = 1{,}4244.$$

Für rotes Licht bestimmten Gattermann und Weinlig den Brechungsindex zu $n_r = -1{,}404$.

Gladstone gab nach Messungen von Thorpe folgende Werte an:

t	d	n_A	n_D	n_F	n_H
10,5°	1,594	1,4156	1,4201	—	1,4360
14°	1,4987	1,4139	—	1,4248	1,4334

Abati fand folgende Brechungsindices bei 22,9°:

$$n_{H_\alpha} = 1{,}41019 \qquad n_D = 1{,}41257$$

$$n_{H_\beta} = 1{,}41829 \qquad n_{H_\gamma} = 1{,}42306.$$

Aus diesen Werten läßt sich das Refraktionsvermögen des Siliciums berechnen. Abati fand nach der n-Formel für die Linie H_α das Refraktions-

vermögen des Siliciums zu 8,06, nach der n^2-Formel berechnete sich der Wert = 4,47. Die aus den Messungen am Bromid abgeleiteten Werte sind etwas höher, ganz abweichend dagegen sind die bei organischen Verbindungen gefundenen atomaren Refraktionswerte.

Die Reaktionen des Siliciumchlorids mit den einzelnen Elementen und ihren verschiedenen Verbindungen zeigen große Mannigfaltigkeit. Wasserstoff reagiert nach Friedel und Ladenburg bei hoher Temperatur unter geringer Bildung von Siliciumchloroform, was jedoch von Pape bestritten wird. Werden die Dämpfe des Chlorids mit trockner Luft zusammen durch ein zur Weißglut erhitztes Rohr geleitet, so entstehen Siliciumoxychloride. Auch bei der Einwirkung von Induktionsfunken auf ein derartiges Gemenge treten diese Verbindungen auf. Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch reinen Siliciumchloriddampf beobachtete Natterer bei geringem Elektrodenabstand an der negativen Elektrode das Auftreten eines Glimmlichts. Die Alkalimetalle wirken bei gewöhnlicher Temperatur und auch noch bei etwa 200° nicht ein. Demnach läßt sich $SiCl_4$ über metallischem Kalium oder Natrium abdestillieren. Bei Rotglut jedoch tritt heftige Reaktion ein, wobei (unreines) amorphes Silicium entsteht.

Auch Zink und Silber entziehen dem Chlorid in der Glühhitze alles Chlor, ohne daß hierbei niedere Chlorverbindungen entstehen, während Beryllium, Magnesium, Kupfer und Eisen, sowie Aluminium nur unvollständig im gleichen Sinne reagieren. Sehr heftig ist die Einwirkung von $SiCl_4$ auf Wasser, wobei sich in der Kälte gallertartige Kieselsäure abscheidet. Läßt man jedoch $SiCl_4$ auf Wasserdampf bei heller Rotglut einwirken, so entsteht kristallisiertes SiO_2, welches sich mit etwa anwesenden Oxyden zu gut kristallisierten Silicaten vereinigt. Auf diesem Wege sind auch eine Reihe von Silicaten künstlich erhalten worden. Schwefelwasserstoff wirkt bei Glühhitze unter Bildung von $SiCl_3SH$ ein, eine analoge Selenverbindung konnte bisher nicht erhalten werden. Während gasförmige Salzsäure selbst bei Weißglühhitze und gasförmige Brom- und Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagieren, tritt bei höherer Temperatur Austausch des Halogens ein. Auf diesem Wege erhielt Besson die weiter unten beschriebenen Chlorobromide und Chlorojodide. Phosphorpentoxyd setzt sich mit $SiCl_4$-Dampf zu $POCl_3$ und SiO_2 um, SO_3 liefert Pyrosulfurylchlorid.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Chlorid unter Bildung von Kieselsäure und Entwicklung von Salzsäure. Das Verhalten von $SiCl_4$ gegenüber Metalloxyden hat systematisch vor allem Rauter untersucht. Er fand, daß alle Oxyde mit Ausnahme der Kohlenstoffverbindungen sich mit $SiCl_4$ unter Bildung von SiO_2 umsetzen. Diejenigen Oxyde, deren Elemente entsprechende Chlorverbindungen bilden, werden in diese übergeführt. Wo dies nicht der Fall ist, entstehen entweder Oxychloride oder es tritt Reduktion des Oxyds ein. Im allgemeinen nimmt die Umsetzungsfähigkeit der Oxyde mit $SiCl_4$ mit steigendem Atomgewicht der Elemente zu.

Ähnlich wie die Oxyde verhalten sich im allgemeinen Salze sauerstoffhaltiger Säuren, die sich mit $SiCl_4$ meist so umsetzen, als wären sie ein Gemisch von Säureanhydrid und basischem Oxyd. Von Interesse ist die Reaktion des $SiCl_4$ auf salpetrigsaure Salze, welche in erheblicher Ausbeute Nitrosylchlorid liefert. Die Einwirkung des $SiCl_4$ auf Sulfide ist meist unbedeutend. Fluorcalcium und Chlorschwefel sind unwirksam, während Bromkalium und Jodkalium unter Ausscheidung von Brom resp. Jod und Silicium

reagieren. Mit Kohlenstofftetrabromid setzt sich $SiCl_4$ partiell um. Bei der Einwirkung des Chlorids auf Bleirhodanid entsteht in der Kälte Siliciumrhodanid. Bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf organische Säuren wurde nur in der Fettreihe eine chlorierende Wirkung konstatiert, so wurde z. B. Essigsäure in Acetylchlorid übergeführt, während Fettsäureester nicht in Reaktion traten. Ein brauchbares Mittel, Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, ist $SiCl_4$ jedenfalls nicht. Bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf Alkohole entstehen die von Friedel und Crafts, Ebelmen und Cahours beschriebenen organischen Ester der Kieselsäure.

Auch Additionsreaktionen des $SiCl_4$ sind bekannt. So vereinigt es sich mit Ammoniak zu einer weißen unschmelzbaren Masse $SiCl_4 \cdot 6NH_3$, ebenso mit Phosphorwasserstoff PH_3, von dem bei -23^0 20 Vol. absorbiert werden, welche bei gewöhnlicher Temperatur unverändert wieder abgegeben werden. Bei -50^0 werden etwas mehr als 40 Volumina aufgenommen. Auch wurden nur bei tiefer Temperatur und starkem Druck beständige, kleine, stark lichtbrechende Kristalle erhalten, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist. Ferner vereinigt sich $SiCl_4$ mit verschiedenen organischen Basen. Endlich sind neuerdings auch Kondensationsprodukte des Chlorids mit organischen Verbindungen wie Acetessigester und Acetylaceton beschrieben worden. Dilthey bezeichnete diese Verbindungen als Siliconiumverbindungen.

Siliciumchlorid, Si_2Cl_6. Das dem Siliciumwasserstoff Si_2H_6 ententsprechende Chlorid Si_2Cl_6, welches bald als Trichlorid, bald als Hexa- oder Sesquichlorid bezeichnet wird, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Jodids Si_2J_6 oder auch beim Zusammenbringen desselben mit Quecksilberchlorid, wobei unter starkem Erwärmen das gebildete Hexachlorid überdestilliert. Von Troost und Hautefeuille wurde es durch Überleiten von $SiCl_4$-Dampf über geschmolzenes Silicium erhalten, wobei man für eine schnelle Abkühlung Sorge zu tragen hat. Si_2Cl_6 ist nämlich bei Temperaturen unter 350^0 und über 1000^0 beständig, in dem dazwischen liegenden Temperaturintervall aber, besonders bei 800^0, zerfällt es nahezu vollständig in Silicium und Siliciumtetrachlorid. Somit dürfte Si_2Cl_6 erst über 1000^0 in größeren Konzentrationen stabil sein, doch wird seine Zersetzungsgeschwindigkeit unter 350^0 so klein, daß es gelingt, das hier instabile Si_2Cl_6 zu konservieren. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie z. B. beim NO.

Bei gewöhnlicher Temperatur stellt es eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,58 bei 0^0 dar. Den Schmelzpunkt der bei tieferer Temperatur entstehenden Kristalle fanden Gattermann und Weinlig sowie Friedel bei -1^0. Si_2Cl_6 siedet zwischen 146^0 und 148^0. Brechungsindex für rotes Licht $n = -1{,}45$. Die Dampfdichte wurde bei $239^0 = 9{,}7$ gefunden, während die Theorie 9,92 fordert. Der stark erhitzte Dampf entflammt von selbst in der Luft. Durch Wasser wird das Chlorid leicht zersetzt, bei 0^0 entsteht hierbei Silicooxalsäure. Beim Eintragen in wäßriges Ammoniak und Alkalilaugen wird Wasserstoff entwickelt. Mit gasförmigem Ammoniak vereinigt es sich zu einer festen, weißen Masse, welche erst bei 100^0 Ammoniak merklich abgibt und sich mit Wasser langsam zersetzt. Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff selbst bei -10^0 tritt Reduktion desselben zu festem Phosphorwassrstoff ein.

Siliciumoktochlorid, Si_3Cl_8. Außer dem Hexachlorid erhielt Gattermann bei der Chlorierung von Silicium im Schießofen bei 300^0, allerdings

nur in einer Ausbeute von 0,5—1 Proz., ein drittes Chlorid Si_3Cl_8, welches nach dem Fraktionieren des Tetra- und Hexachlorids als schwerer flüchtig zurückblieb. Si_3Cl_8 ist eine Flüssigkeit, die zwischen 210—215° siedet und bei —12° noch nicht erstarrt. Brechungsindex für rotes Licht $n_r = -1{,}52$.

Auch dieses Chlorid wird durch Wasser leicht zersetzt und zwar unter Bildung von Silicomesoxalsäure.

Silicochloroform, $SiHCl_3$. Das dem Chloroform entsprechende Siliciumchloroform, welches als Siliciummethan SiH_4 aufgefaßt werden kann, in welchem 3 Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sind (obwohl eine derartige Bildung durch direkte Substitution bisher nicht beobachtet worden ist), wurde zuerst von Buff und Wöhler erhalten und später besonders eingehend von Friedel und Ladenburg untersucht. Zu seiner Darstellung erhitzt man kristallisiertes Silicium in trocknem Chlorwasserstoffstrom bei einer Temperatur unterhalb der Glühhitze. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wird das Siliciumchloroform von dem gleichfalls bei dieser Reaktion entstehenden Tetrachlorid getrennt. Bequemer ist das Verfahren von Gattermann, welcher Chlorwasserstoffgas auf das Reaktionsprodukt zwischen Magnesium und Siliciumdioxyd, das vorher mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von Magnesiumoxyd behandelt und dann getrocknet war, einwirken ließ. Diese Entfernung der Magnesia ist notwendig, weil bei direkter Behandlung des Schmelzrückstandes in der Glühhitze sich aus Magnesiumoxyd und Salzsäure Wasser bilden würde, welches das entstehende Siliciumchloroform zersetzen würde. Auch durch Überleiten von Salzsäuregas über Ferrosilicium oder über Kupfersilicid kann $SiHCl_3$ gewonnen werden. Nach letzterer Methode wird es in einer Ausbeute von 80 Proz. neben $SiCl_4$ erhalten.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche ähnlich wie $SiCl_4$ riecht und wie dieses die Elektrizität nicht leitet. Der Siedepunkt liegt nach neueren Bestimmungen von Ruff und Albert bei 33° unter 758 mm Quecksilber. Dieser Wert stimmt mit einer früheren Messung von Pape überein, während die meisten anderen Beobachter einen höheren Sdp. angeben. Der Schmelzpunkt liegt bei —134°. Die Dampfdichte fanden Ruff und Albert zu 4,64, fast entsprechend dem theoretischen Wert. Spez. Gew. bei 15° 1,3438, Molekularvolumen somit 101,03.

Leitet man den Dampf durch ein glühendes Rohr, so entsteht nach früheren Beobachtungen HCl, $SiCl_4$ und etwas amorphes Silicium, während Ruff und Albert keine Salzsäure nachweisen konnten. Nach ihren Beobachtungen zerfällt das Gas beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre z. T. in Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und elementares Silicium und führt zu einem Gleichgewicht: $4\,SiHCl_3 \rightleftarrows 3\,SiCl_4 + 2\,H_2 + Si$.

An der Luft verbrennt $SiHCl_3$ so leicht wie Ätherdampf mit schwach grünlicher Flamme zu HCl und SiO_2. Ebenso sind Mischungen des Dampfes mit Sauerstoff leicht entzündlich. Schon das Annähern eines heißen Körpers genügt, um derartige Gemische zur Entzündung zu bringen. An feuchter Luft raucht Siliciumchloroform stark, mit Wasser tritt unter starker Erhitzung Abscheidung von Kieselsäure und Salzsäurebildung ein, während bei 0° und guter Kühlung Siliciumameisensäureanhydrid erhalten wird. Unzersetzt löslich ist es in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform und den Chloriden des Zinns, Titans, auch in $SiCl_4$ und in Arsentrichlorid. Es löst merkwürdigerweise größere Mengen Paraffin beim Erwärmen, die beim

Abkühlen zum größten Teil wieder ausgeschieden werden. Durch Halogene wird es unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Verbindungen der Reihe SiX_4 übergeführt, und zwar entstehen mit Brom- und Jodwasserstoffsäure gemischte Halogenverbindungen. Von den Metallen wirkt Natrium selbst auf siedendes Siliciumchloroform nicht ein. Auch gegenüber anderen Metallen wie Quecksilber, Kupfer oder Zinn ist es selbst beim Erhitzen auf 150° im Schießrohr nicht reaktionsfähig. Höhere Oxyde werden leicht reduziert, da sich aus dem beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° gebildeten Wasser intermediär das stark reduzierende Silicoameisensäureanhydrid bildet. Während es sich mit den Chloriden des Arsens, Zinns, Titans und Bors beim Erhitzen nur unwesentlich umsetzt, reagiert es mit den Fluoriden des Zinns und Titans unter Bildung von Fluoroform. Bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak entstehen eigentümliche Silicium-, stickstoff- und wasserstoffhaltige Verbindungen; mit Phosphorwasserstoff vereinigt es sich unter Druck bei starker Abkühlung zu festen, bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständigen Verbindungen. Mit absolutem Alkohol reagiert es unter Bildung von $SiH(OC_2H_5)_3$.

Siliciumoxychloride. In der Literatur sind eine ganze Reihe von Siliciumoxychloriden beschrieben worden, doch scheint nur die Existenz der Verbindung Si_2OCl_6 vollkommen sichergestellt. Sie wurde durch Überleiten von Chlor und Sauerstoff über kristallisiertes Silicium bei einer Temperatur, die 800° nicht übersteigen darf, sowie beim Hindurchleiten von $SiCl_4$-Dämpfen durch eine leere oder mit Feldspatstücken gefüllte Porzellanröhre erhalten, welche auf eine dem Schmp. des Feldspats nahe Temperatur erhitzt wurde. Si_2OCl_6 ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 137—138°. Die Dampfdichte beträgt 10,05, während die Theorie 9,86 fordert. An der Luft tritt schnell Zersetzung ein, ebenso zersetzt Wasser das Oxychlorid unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von Kieselsäure. Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol sowie von Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ auf die Verbindung entsteht Hexakieselsäureäther $Si_2O(OC_2H_5)_6$. Ferner sind noch von Troost und Hautefeuille folgende Oxychloride beschrieben worden, welche beim Durchleiten von Si_2OCl_6-Dampf und Sauerstoff durch ein mit Porzellanstücken gefülltes und zum Glühen erhitztes Rohr entstehen sollen und welche durch fraktionierte Destillation zu trennen sind:

Analyt. Formel	gef. Dampfd.	Mol.-Formel	Siedepunkt
1. Si_4OCl_{14}	?	?	ca. 125°
2. $Si_4O_2Cl_{12}$	10,05	Si_2OCl_6	136—139°
3. $Si_4O_5Cl_{10}$	*)	$Si_4O_3Cl_{10}$	152—154°
4. $Si_4O_4Cl_8$	15,5	$Si_4O_4Cl_8$	ca. 200°
5. $Si_4O_5Cl_6$	31,2	$Si_8O_{10}Cl_{12}$	ca. 300°
6. $Si_4O_6Cl_4$	—		$>$400°
7. $Si_4O_7Cl_2$	—		bei 440° noch fest

*) Nicht zahlenmäßig angegeben; nur die Mol.-Formel in alter Schreibweise, $Si_4O_3Cl_5$, als gut damit übereinstimmend.

(Die kritische Betrachtung dieser Reihe läßt es als höchstwahrscheinlich vermuten, daß hier den Beobachtungen, die im Original nur sehr dürftig wiedergegeben sind, im Interesse der Konstruktion einer eleganten Serie von Formeln etwas Gewalt angetan ist. Es macht den Wert der Dampfdichtedaten etwas verdächtig, daß die Isolierung von mischbaren flüssigen Indivi-

duen mit so nahegelegenen Siedepunkten gemäß modernen Erfahrungen kaum möglich wäre. Es dürfte sich vielmehr wohl um Lösungen von SiO_2 in $SiCl_4$ oder in dem Oxychlorid Si_2OCl_6 handeln, dessen Existenz durch sein Äthylderivat bewiesen scheint. Jedenfalls sind die etwaigen Individuen als solche noch nicht sichergestellt (R. Abegg)).

Siliciumbromide. Die Affinität des Broms zum Silicium scheint wie bei den meisten Elementen geringer zu sein als die des Chlors. Bekannt sind die Bromide $SiBr_4$ und Si_2Br_6 sowie Siliciumbromoform $SiHBr_3$. Ferner hat noch Besson eine Reihe von Chlorobromiden dargestellt. In bezug auf ihr chemisches Verhalten gleichen die Bromverbindungen fast vollständig den Chloriden, auch sie erleiden durch Wasser leicht Hydrolyse. Physikalisch unterscheiden sie sich durch ein höheres spez. Gewicht und höheren Siedepunkt. Auch färben sie sich leichter als die Chlorverbindungen im Lichte und bei Luftzutritt gelb.

Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$, kann wie das Chlorid $SiCl_4$ durch Glühen eines innigen Gemenges von SiO_2 und Kohle im Bromstrom erhalten werden, bequemer jedoch ist die Methode von Gattermann, der das Reaktionsprodukt vor der Einwirkung des Magnesiums auf Sand unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie beim Chlorid beschrieben, mit Bromdampf oder besser mit HBr, wobei allerdings auch Siliciumbromoform entsteht, behandelt. Nur als Bildungsweise kommt die Gewinnung des Bromids durch Austausch des Halogens im Siliciumchlorid bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrabromid in Betracht (Gustavson).

Farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dicke weiße Dämpfe abgibt und sich unter Abscheidung von flockiger Kieselsäure gelb färbt. Das spez. Gew. fand Pierre bei 0° zu 2,8128, Reynold zu 2,82. Abati zu 2,77222 bei 23,5° bezogen auf Wasser von 4°. Den Siedepunkt bestimmten verschiedene Forscher zu:

153,4°	bei 762 mm Hg	Pierre
148—150°		Serullas
153—154°		Gattermann
153°		Thorpe (bei Gladstone)
153,4°	bei 774,4 mm Hg	Abati
150,8°	bei 751,4 mm Hg	Blix.

Auch den Schmelzpunkt des reinen Bromids fand Blix abweichend von früheren Beobachtern zu +5°, während Serullas —12° bis —15°, Pierre —12 bis —13° und Reynolds —12° angeben. Die erstarrte Masse bildet weiße undurchsichtige, perlmutterglänzende Schuppen von höherem spez. Gew. als das flüssige Bromid.

Das Brechungsvermögen des Siliciumbromids bestimmten Thorpe, dessen Resultate sich in einer Arbeit von Gladstone befinden, und Abati.

Thorpe fand bei 15,5° $\mu_A = 1{,}5586$, $\mu_F = 1{,}5794$ und $\mu_H = 1{,}5988$.

Abati fand bei 23,5° $\mu_{H_\alpha} = 1{,}55820$, $\mu_D = 1{,}56267$, $\mu_{H_\beta} = 1{,}57410$ und $\mu_{H_\gamma} = 1{,}58370$.

Nach der n-Formel berechnete sich das atomare Brechungsvermögen des Siliciums für die Linie H_α zu 8,87, nach der n^2-Formel zu 4,68.

Ausdehnung zwischen 8° und 149° nach Pierre:

$$V = 1 + 0{,}0_3\,952572\,t + 0{,}0_6\,7567\,t^2 + 0{,}0_9\,292\,t^3.$$

Bildungswärme: Si (krist.) + 4 Br (flüssig) = $SiBr_4$ (flüssig) + 71 000 cal,
Si (krist.) + 4 Br (Gas) = $SiBr_4$ (Gas) + 85 800 cal.

Durch Wasser wird $SiBr_4$ unter starker Erwärmung, Bromwasserstoffentwicklung und Kieselsäureabscheidung schnell zersetzt, langsamer wirkt konz. Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit Kaliummetall verpufft es heftig im Gegensatz zum Chlorid, das über metallischem Kalium destilliert werden kann. Bei der Reaktion mit Bleioxyd entsteht partiell Bleibromid und Bleisilicat. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu der durch Wasser leicht zersetzlichen weißen, amorphen Additionsverbindung $SiBr_4 \cdot 7NH_3$, ebenso mit Phosphorwasserstoff PH_3. Auch mit organischen Basen, Sulfoharnstoff und anderen alkylierten Harnstoffen vereinigt es sich zu teilweise schön kristallisierten Additionsverbindungen.

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6. Das dem Chlorid Si_2Cl_6 entsprechende Bromid Si_2Br_6 entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung des entsprechenden Jodids in Schwefelkohlenstoff. Hierbei scheidet sich Jod ab, welches durch Schütteln mit Quecksilber nach vorherigem Dekantieren entfernt werden kann. Alle diese Operationen wie die nachherige Destillation müssen bei Luftabschluß ausgeführt werden, da die bei etwa 240° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte optisch zweiachsige Kristalle liefert, wie das Chlorid Si_2Cl_6 überaus empfindlich gegen sehr geringe Wassermengen ist. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Wasserstoff entwickelt.

Siliciumbromoform, $SiHBr_3$, wird am besten bei der Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf das vorher mit Salzsäure behandelte und gut getrocknete Reaktionsprodukt zwischen SiO_2 und Magnesium neben $SiBr_4$ erhalten und von diesem durch fraktionierte Destillation getrennt (Gattermann).

Farblose an der Luft stark rauchende selbstentzündliche Flüssigkeit, die nach Gattermann das spez. Gew. 2,7 besitzt, vom Siedepunkt 115—117° (Gattermann) oder 109—111° (Besson). Selbst bei —60° erstarrt die Verbindung noch nicht. Mit Wasser tritt stürmische Zersetzung ein, bei guter Kühlung entsteht Silicoameisensäureanhydrid. Aus der starken Wärmeentwicklung, welche bei der Einwirkung von gasförmigen NH_3 auf das Siliciumbromoform auftritt, scheint die Bildung einer Additionsverbindung hervorzugehen. Im festen Zustand wurde jedoch bisher kein gut charakterisiertes Produkt erhalten. Ähnlich ist das Verhalten gegen PH_3.

Eine eigentümliche bisher etwas zweifelhafte Verbindung scheint das Disiliciumwasserstoffpentabromid HSi_2Br_5 (?) von Mahn zu sein, das beim Einleiten von Siliciumwasserstoff in Brom entsteht und als ein fester, farbloser, kristallisierter Körper (Nadeln) vom Schmelzpunkt 89° und Siedepunkt 230° beschrieben ist.

Siliciumchlorobromide. Es sind die sämtlichen theoretisch möglichen Chlorobromide $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$ und $SiClBr_3$ beschrieben. Sie entstehen alle zusammen bei der Einwirkung von HBr-Gas auf Siliciumtetrachlorid oder Siliciumchloroform bei Rotglut und sollen erst durch Abkühlung auf —60°, wobei sich $SiBr_3Cl$ als fester Körper abscheidet, und darauf folgende fraktionierte Destillation getrennt werden (Besson).

$SiBrCl_3$, welches auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht aus Siliciumchlorhydrosulfid $SiCl_3 \cdot SH$ und Brom unter Abscheidung von Bromschwefel erhalten werden kann (Friedel und Ladenburg), ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 80°. Wasser zerlegt diese und die übrigen Chlorobromide in Chlor- und Bromwasserstoffsäure sowie sich abscheidende Kieselsäure. Vereinigt sich mit Ammoniak zu $2SiBrCl_3 \cdot 11NH_3$.

$SiBr_2Cl_2$, ebenfalls eine an der Luft rauchende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 100° nach Friedel, 103—105° nach Besson.

$SiBr_3Cl$. Diese der vorigen entsprechende Verbindung erstarrt bei —39°, siedet bei 140—144° nach Besson und 126—128° nach Reynolds Angaben. Das spez. Gew. beträgt 2,432. Die Dampfdichtebestimmung ergab 10,43, berechnet 10,47.

(Eine Gewähr dafür, daß es sich nicht nur um Gemische von $SiBr_4$ mit $SiCl_4$ handelt, ist aber weder durch ihre Darstellungsweise noch durch ihre Eigenschaften gegeben. Vielmehr liegen Dichten, Schmelz- und Siedepunkte ganz wie für solche Mischungen nach den beiden Komponenten zu erwarten. Eine Untersuchung mit modernen Methoden hätte darüber zu entscheiden. Es werden folgende Daten angegeben:

	$SiBr_4$	$SiBr_3Cl$	$SiBr_2Cl_2$	$SiBrCl_3$	$SiCl_4$
Siedepunkt:	+151°	+127 oder 142°	+103°	+80°	+57°
Schmelzpunkt:	+5°	—39°	?	?	—89°
Spez. Gew.:	2,8	2,43	?	?	1,5
Dampfdichte:		10,43, theor. 10,47			

Auf eine eingehendere Beschreibung kann also verzichtet werden; auch das als Individuum wenig wahrscheinliche Additionsprodukt $2SiBrCl_3 \cdot 11NH_3$ sei nur als Kennzeichen für die kritiklose ältere Chemie dieser Stoffe angeführt (R. Abegg)).

Siliciumjodide. Die Jodverbindungen des Siliciums schließen sich den Bromiden und Chloriden in ihrem chemischen Verhalten durchaus an, sie sind im allgemeinen reaktionsfähiger und zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur feste kristallisierte Körper. Mit Sicherheit bekannt sind: SiJ_4 Siliciumtetrajodid, Si_2J_6 Hexajodid, $SiHJ_3$ Siliciumjodoform. Sehr zweifelhaft ist dagegen die Existenz eines Dijodids SiJ_2 oder Si_2J_4, welches von Friedel und Ladenburg als ein in organischen Lösungsmitteln unlöslicher, durch Wasser zersetzlicher, orangeroter Körper beim Erhitzen des Hexajodids unter Luftabschluß entstehen soll.

Siliciumtetrajodid, SiJ_4, entsteht beim Überleiten von Joddampf über rotglühendes Silicium im Kohlensäurestrom oder nach dem vielfach erwähnten Verfahren von Gattermann. Nach Guichard erhitzt man auch zweckmäßig im Vakuum Silicium auf 500°, leitet Joddampf von ca. 180° darüber und kondensiert das entstandene Siliciumtetrachlorid durch Abkühlen des Dampfes auf 15°. Zur Reinigung löst man es in Schwefelkohlenstoff, der entweder in der Kälte abgedunstet wird oder nach erfolgtem Schütteln mit Quecksilber im Kohlensäurestrom abdestilliert wird. Man erhält dann farblose, reguläre Oktaeder, die mit dem Kohlenstofftetrajodid isomorph sind und bei 120,5° schmelzen. 1 Teil Schwefelkohlenstoff löst bei 27° 2 Teile SiJ_4. Siedepunkt etwa 290°, die Dampfdichte wurde im Quecksilberdampf zu 19,12 (berechnet 18,56) bestimmt. Der Dampf entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt unter Abgabe von Joddämpfen mit roter Flamme.

Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung wie die übrigen Halogenverbindungen, mit Alkohol dagegen abweichend vom Chlorid unter Bildung von Kieselsäure, Jodäthyl C_2H_5J und Jodwasserstoffsäure.

Siliciumhexajodid, Si_2J_6, entsteht beim Erhitzen des Jodids mit fein verteiltem Silber auf 290—300°; es ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung der

entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Zur Entfernung von unverändertem Tetrajodid behandelt man die Masse mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur und kristallisiert das schwieriger lösliche Hexajodid aus viel heißem Schwefelkohlenstoff um. Bei 27° lösen 100 Teile CS_2 nur 26 Teile Si_2J_6, bei 19° nur 19 Teile. Beim Erkalten unter Luftabschluß erscheinen dann farblose, sechsseitige, doppeltbrechende Säulen, die im Vakuum bei 250° unter teilweiser Zersetzung (Bildung des hypothetischen SiJ_2?) schmelzen, zum Teil aber unzersetzt sublimieren.

Eine Destillation ist nicht möglich. An der Luft raucht Si_2J_6 und wird durch Wasser unter Bildung von Silicooxalsäure zersetzt, Kalilauge löst es unter Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion mit Brom, wobei nicht eine Verbindung SiX_4, sondern Siliciumhexajodid Si_2Br_6 entsteht, kann vielleicht als ein Beweis angesehen werden, daß diese Halogenverbindungen nicht als Derivate des dreiwertigen Siliciums angesehen werden müssen, sondern als Derivate des vierwertigen, indem zwei Siliciumatome je eine Valenz gegeneinander absättigen.

Silicojodoform, $SiHJ_3$, wurde zuerst in unreinem Zustand von Buff und Wöhler beim Überleiten von Jodwasserstoff über kristallisiertes Silicium bei einer unterhalb der Glühhitze liegenden Temperatur erhalten, eine größere Ausbeute an der reinen Verbindung erhält man nach Friedel und Ladenburg, wenn man die Reaktion im Wasserstoffstrom vor sich gehen läßt.

Noch bessere Ausbeuten aber erhält man nach dem allerdings etwas umständlicheren Verfahren von Ruff, der vom Siliciumchloroform ausgeht und dieses mit Hilfe von Ammoniak bei —15° zuerst im Siliciumstickstoffhydrid SiHN verwandelt und diese Verbindung dann direkt mit wasserfreier Jodwasserstoffsäure unter Verwendung von gut gekühltem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel in Siliciumjodoform überführt. Von dem gleichzeitig bei dieser Reaktion entstehenden Ammoniumjodid befreit man das Siliciumjodoform durch Abfiltrieren und reinigt das beim Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung zurückbleibende, noch etwas SiJ_4 enthaltende Produkt durch Destillation im Vakuum. An Stelle von Ammoniak kann man aber auch Anilin benutzen und so zuerst aus Siliciumchloroform das Silicohydrotrianilid $SiH(NHC_6H_5)_3$ darstellen, welches ebenfalls mit wasserfreier Jodwasserstoffsäure, jedoch unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel, gespalten werden kann. Man erhält sogar nach diesem Verfahren noch bessere Ausbeuten.

Siliciumjodoform ist eine farblose Flüssigkeit, die bei +8° erstarrt und sich beim Erhitzen auf über etwa 150° allmählich unter Entwicklung von Wasserstoff und von wahrscheinlich noch siliciumhaltigem Jodwasserstoff zersetzt. Die Kondensationstemperatur der Dämpfe ist etwas niedriger als der Siedepunkt der sich zersetzenden Flüssigkeit: ca. 205° gegenüber ca. 220° bei 760 mm Druck. Bei längerem Sieden steigt die Temperatur von Dampf und Flüssigkeit allmählich gegen ca. 300°. Der hier bleibende Rückstand besteht dann nach dem Erkalten der Hauptsache nach aus festem Siliciumtetrajodid. Unter vermindertem Druck dagegen läßt sich Siliciumjodoform unzersetzt, und zwar unter 14 bezw. 22, 67, 122 mm Druck bei ca. 106° bezw. 111°, 132° und 155° destillieren. Gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und liefert Silicoameisensäure. Mit Sauerstoff setzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Ausscheidung von Jod um, wobei zunächst ein in Siliciumjodoform lösliches Oxyjodid entsteht. An der Luft brennt es, wenn

es vorher angezündet wurde. Der Dampf gibt mit Luft ein erst bei höherer Temperatur explodierbares Gemisch, da die Dampftension der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur zu klein ist. Unter diesen Umständen verbrennt Siliciumjodoform zu Siliciumdioxyd, Jod und Wasser. Mit Benzol und Schwefelkohlenstoff ist Siliciumjodoform in jedem Verhältnis mischbar.

Die Dichte fand Ruff zu 3,286 bei 23⁰, Friedel und Ladenburg zu 3,314 bei 20⁰ und 3,362 bei 0⁰.

Siliciumchlorojodide und **Bromojodide.** Alle der Theorie nach zu erwartende gemischte Halogenverbindungen sind beschrieben. Sie sind besonders von Besson untersucht worden. Über ihre Individualität gilt das bei den Chlorobromiden Gesagte.

Die Chlorojodide entstehen beim Durchleiten von Jodwasserstoffgas und $SiCl_4$-Dampf durch eine zur Rotglut erhitzte Glasröhre oder bei der Destillation von Chlorjod JCl über fast zur Rotglut erhitztes kristallisiertes Silicium. $SiCl_3J$ kann auch durch Einwirkung von Jod auf Siliciumchloroform im geschlossenen Gefäß bei 200—250⁰ erhalten werden. Alle Chlorojodide werden wie die entsprechenden Bromojodide und Chlorobromide durch Wasser zersetzt und färben sich meist an der Luft unter Jodausscheidung.

$SiCl_3J$, welches als Hauptprodukt nach der zuerst erwähnten Bildungsweise erhalten wird, siedet bei 113—114⁰, verbindet sich mit Ammoniak zu der farblosen amorphen Additionsverbindung $2SiCl_3J \cdot 11NH_3$, welche durch Wasser zersetzt wird, dagegen nicht mit Phosphorwasserstoff selbst bei starkem Druck und kräftiger Abkühlung. $SiCl_2J_2$ erstarrt wie $SiCl_3J$ noch nicht bei —60⁰, siedet bei 172⁰ und bildet mit Ammoniak eine ähnliche Verbindung $SiCl_2J_2 \cdot 5NH_3$. $SiClJ_3$ erstarrt leicht unter 0⁰, schmilzt bei +2⁰, siedet bei 234—237⁰ und verbindet sich ebenfalls mit Ammoniak.

Die Bromojodide des Siliciums entstehen analog den Chlorojodiden stets gleichzeitig und können wie diese durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Sie sind zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur fest, rauchen an der Luft stark und färben sich gleichfalls unter Jodabscheidung leicht braun, zersetzen sich stürmisch mit Wasser und verbinden sich mit gasförmigem Ammoniak zu unbeständigen Additionsverbindungen. Außer den analogen Bildungsweisen (Einwirkung von Jodwasserstoff auf $SiBr_4$, Einwirkung von BrJ auf kristallisiertes Silicium) entstehen die Verbindungen auch bei der Einwirkung von Jod auf Siliciumbromoform.

$SiBr_3J$ ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und auch bei —20⁰ unter Umständen noch nicht fest. Da sein normaler Schmelzpunkt von Besson zu +14⁰ gefunden wurde, läßt es sich demnach stark unterkühlen. Der Siedepunkt wurde von Besson zu 192⁰, von Friedel, der es durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von SiJ_4 in Schwefelkohlenstoff erhielt, zu 200⁰ gefunden.

$SiBr_2J_2$ schmilzt bei 38⁰ und siedet bei 230—231⁰, $SiBrJ_3$ weist den Schmelzpunkt +53⁰ und den Siedepunkt 255⁰ auf.

Siliciumrhodanid. Von den theoretisch möglichen Rhodanverbindungen des Siliciums ist bisher nur das normale Rhodanid $Si(SCN)_4$ bekannt. Es wurde zuerst von Miquel bei der Destillation von Siliciumchlorid und Bleirhodanid und später von Reynolds beim Schütteln einer benzolischen Lösung des Siliciumchlorids mit Bleirhodanid und Erhitzen am Rückflußkühler erhalten. Beide Forscher beschreiben die Verbindung als einen weißen, in Nadeln kristallisierten, an vollkommen trockner Luft haltbaren Körper, der an

feuchter Luft sehr unbeständig ist und stechend riechende Dämpfe von Rhodanwasserstoffsäure abgibt. Mit Wasser und Säuren zersetzt es sich leicht unter Abscheidung von Kieselsäure. In Kalilauge tritt langsame Lösung unter Bildung von Kaliumsilicat und Kaliumrhodanid ein. Von organischen Lösungsmitteln wirken Äther, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff wenig ein, während Benzol nach Reynolds 12,5 g auf 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur löst. Den Schmelzpunkt gab Miquel zu 142°, Reynolds zu 143,8° korr., den Siedepunkt Miquel zu 300° und Reynolds zu 314,2° an. Der Dampf verbrennt mit lila Flamme zu SiO_2. Doppelverbindungen mit den Alkalirhodaniden sind bisher nicht beschrieben worden und wahrscheinlich auch nicht existenzfähig, denn auch die elektropositiveren Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems bilden solche Doppelverbindungen nur schwierig, die sich dazu noch meist von Oxyrhodaniden ableiten. Das Silicium aber scheint zur Bildung eines Oxyrhodanids kaum befähigt zu sein, da die Zersetzung des normalen Rhodanids immer sofort zur Bildung von Kieselsäure führt, und die Zwischenstufe $SiO(SCN)_2$ vielleicht eine zu labile Verbindung darstellt, um im festen Zustand existenzfähig zu sein.

Siliciumdioxyd, SiO_2. Allgemeines, Vorkommen und künstliche Bildung. Nur eine Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff, SiO_2, ist mit Sicherheit bekannt, die als Siliciumdioxyd oder als Kieselsäureanhydrid bezeichnet wird. Von dem Potterschen Siliciummonoxyd, das bei der elektrothermischen Reduktion von SiO_2 durch Kohle oder von SiO_2 durch Carborundumsand entstehen soll, ist bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt, ob das technische Produkt wirklich die Verbindung SiO oder etwa ein Gemenge von Si und SiO_2 darstellt. SiO_2 ist in der Natur außerordentlich verbreitet und findet sich sowohl wasserfrei als Quarz, Tridymit und Christobalit kristallisiert und in amorpher Form, ferner wasserhaltig als Opal. Der größte Teil der Erdoberfläche wird vom Siliciumdioxyd und seinen Verbindungen gebildet. Man unterscheidet drei polymorphe Formen des kristallisierten Siliciumdioxyds; am verbreitetsten ist der Quarz und seine zahlreichen Varietäten Bergkristall, Amethyst, Rauchtopas, Chalcedon usw. Alle diese Verbindungen und noch verschiedene andere Mineralien sind chemisch im wesentlichen als der gleiche Stoff anzusehen und verdanken die verschiedenen Färbungen wahrscheinlich nur geringen Verunreinigungen. Quarz kristallisiert hexagonal-tetartoedrisch-trapezoedrisch, besitzt ein spez. Gew. von ca. 2,6, ist nur bei Temperaturen unterhalb 900° stabil und schmilzt über 1600°. Tridymit ist die bei höherer Temperatur stabile Form vom spez. Gew. 2,28, kristallisiert im rhombischen System, wird aber bei 130° hexagonal. Ob letztere Form als eine zweite dimorphe anzusehen ist, oder ob nur optische Anomalie vorliegt, ist noch unsicher. Während Quarz bei hoher Temperatur in Tridymit übergeht, vollzieht sich der umgekehrte Vorgang nicht. Eine dritte Modifikation, welche dem Tridymit näher steht als dem Quarz, stellt der quadratische Christobalit vor, der bei 75° optisch regulär wird.

Abgesehen von dem Vorkommen im festen Zustande findet sich SiO_2 auch häufig gelöst in der Natur. Geringe Mengen davon enthalten stets Quell- und Brunnenwasser, besonders reich aber sind heiße Quellen, wie die Geysir in Island, welche nach Bunsen in 1000 Teilen 0,5097 g, d. h. die Hälfte der gelösten Bestandteile überhaupt, SiO_2 enthalten. Wahrscheinlich liegt in derartigen Lösungen kolloidale Kieselsäure vor (Kahlenberg und Lincoln).

Künstlich entsteht das Dioxyd beim Verbrennen von Silicium im Sauerstoff sowie beim Glühen der verschiedenen Hydrate der Kieselsäure, wobei je nach der angewandten Temperatur entweder amorphes oder kristallisiertes Oxyd gebildet wird. Besonders häufig sind derartige Umwandlungen in der künstlichen Mineralsynthese ausgeführt worden, wobei man sich als die Kristallisation fördernder Bestandteile verschiedener leicht schmelzbarer Zusätze wie wolframsaurer, molybdänsaurer und phosphorsaurer Salze bediente. Auch bei Einwirkung von Siliciumchlorid oder -fluorid auf Wasserdampf allein oder bei Gegenwart von basischen Oxyden ist kristallisiertes Oxyd SiO_2 erhalten worden. Ferner hat man aus wäßriger Lösung beim Erhitzen auf hohe Temperatur bei Gegenwart von verschiedenen Verbindungen die verschiedenen kristallisierten Formen künstlich dargestellt. So stellte Sénarmont zuerst beim Erhitzen von gelatinöser Kieselsäure mit Spuren von Salzsäure bei 350° während einiger Tage Quarzkristalle dar; aus alkalischer Lösung erhielten Friedel und Sarasin später bei noch höherer Temperatur in geschlossenen Röhren solche Kristalle. Beide Formen des kristallisierten Oxyds sind von Chrustschoff und von Bruhns dargestellt worden, Quarz bei sechsmonatigem Erhitzen einer dialysierten Kieselsäurelösung in einer Glasröhre auf 250° und Tridymit durch 10stündiges Erhitzen auf 300° unter Zusatz von etwas Fluorammonium. Die Untersuchungen von Königsberger und Wolf Müller über die Bildung von Quarz und Silicaten haben neuerdings gezeigt, daß von Zimmertemperatur bis 420° in Gegenwart von Lösungen der Alkalicarbonate, Chloride und freien Säuren (in Konzentration von mehr als etwa 3 Proz.) Quarz die stabile Form der Kieselsäure darstellt. Die Eigenlöslichkeit des Quarzes in Wasser scheint auch bei hohen Temperaturen nur gering zu sein und die größeren Mengen von SiO_2, die bei höherer Temperatur in Lösung gehen, beruhen ebenso auf einem Gleichgewicht zwischen SiO_2, Alkali und Säuren, wie SO_2 oder Borsäure, an dem die Kieselsäure mit stark wachsender Azidität teilnimmt. Bei der Abkühlung der genannten Lösungen kristallisiert Quarz in größeren Mengen infolge der Gleichgewichtsverschiebung. Unterhalb von 200° scheint im reinen Wasser nicht das Anhydrid, sondern wasserhaltige Kieselsäure stabiler zu sein. Bei 360° können in Lösungen gleichzeitig Quarz, wasserhaltige Kieselsäure, Chalcedon und, wenn keine Carbonate zugegen sind, Tridymit in einem labilen Gleichgewicht längere Zeit nebeneinander bestehen. Die Bildung von verschiedenen labilen Produkten läßt die Anwendung der Phasenregel auf die komplizierten chemischen Vorgänge bei derartigen Mineralsynthesen jedenfalls zurzeit noch als verfrüht erscheinen.

Quarz. Über das physikalische und chemische Verhalten des Quarzes liegt eine außerordentlich große Literatur vor, deren Ergebnisse hier nur in ihren Grundzügen wiedergegeben werden können, da sie zum Teil weniger chemisches als rein physikalisches und mineralogisches Interesse besitzen. Das spez. Gew. des Quarzes ist sehr häufig bestimmt worden, es beträgt im Mittel 2,65. Liversidge fand das spez. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von 4° zu 2,683, bei 48,03° fand Kopp 2,6719 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Clarke bestimmte die Dichte des Quarzes bei verschiedenen Temperaturen und fand unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Quarzes und des Wassers durch die Wärme folgende Dichten:

t	d	t	d
0°	2,6507	25°	2,6484
5°	2,6502	30°	2,6479
10°	2,6498	50°	2,6460
15°	2,6493	100°	2,6409
20°	2,6488		

Wird Quarz geschmolzen, so sinkt die Dichte bis auf den Mittelwert 2,20.

Das spez. Gew. der verschiedenen Varietäten, auch der kleinkristallinischen, wie Chalcedon, ist nur sehr wenig von dem des reinen Quarzes verschieden. Die Härte nach der Mohsschen Skala beträgt 7.

Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten β sind folgende Werte gefunden worden:

Zwischen 0—100° für die Hauptachse $8{,}073 \cdot 10^{-6}$ / senkrecht zur Hauptachse $15{,}147 \cdot 10^{-6}$ } (Pfaff).

Bei 10° für die Hauptachse $6{,}92 \cdot 10^{-6}$; senkrecht zur Hauptachse $12{,}81 \cdot 10^{-6}$ (Fizeau).

Bei 40° für die Hauptachse $7{,}81 \cdot 10^{-6}$; senkrecht zur Hauptachse $14{,}19 \cdot 10^{-6}$ (Fizeau).

Eine ältere Messung von Kopp weicht von diesen Resultaten sehr erheblich ab. In neuester Zeit ist die Wärmeausdehnung des Quarzes sehr genau bestimmt worden. Am besten stimmen die Messungen von Benoit und Scheel überein:

Benoit: $l_t = l_0 (1 + 7{,}161 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0{,}00801 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$ (zwischen 0° und 80° für die Hauptachse).

Scheel: $l_t = l_0 (1 + 7{,}144 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0{,}00815 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$ (zwischen 20° und 100° für die Hauptachse).

Benoit: $l_t = l_0 (1 + 13{,}255 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0{,}0116 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$ (zwischen 0° u. 80° senkrecht zur Hauptachse).

Der wahre lineare Ausdehnungskoeffizient ist somit bei 20° nach Benoit für die Hauptachse $7{,}485 \cdot 10^{-6}$ und $13{,}7198 \cdot 10^{-6}$ senkrecht zur Achse. Messungen von Reimerdes weichen etwas von denen Benoits und Scheels ab.

Nach Le Chatelier geht die Dilatation bis 570° normal vor sich. An diesem Punkt tritt plötzlich eine sehr starke Ausdehnung ein, weshalb Quarzkristalle häufig bei dieser Temperatur zerspringen; nach Sahmen und Tammann treten diese Erscheinungen bei 500° bis 550°, nach Stein bei 552° auf. Bei noch höherer Temperatur dehnt sich der Quarz wieder langsamer aus und zeigt sogar bis zu einem gewissen Grade die Erscheinung der Kontraktion.

Ausdehnung eines 1 dcm langen Stäbchens in mm.

Temperatur	Senkrecht zur Achse (Mittelwerte)	Parallel zur Achse (Mittelwerte)	Mittlere Richtung
15°	0	0	0
270°	0,20	0,43	—
480°	0,54	0,84	0,76
570°	0,93	1,375	1,28
660°	0,97	1,59	1,39
750°	0,95	1,59	1,40
910°	0,885	1,57	1,34
990°	0,86	1,55	1,32
1060°	0,89	1,55	1,33

Die spez. Wärme bei verschiedenen Temperaturen wurde von Kopp, Jolly, Bartoli und Pionchon gemessen, sie wächst von 0—400° stark an $\gamma_t = 0{,}1737 + 0{,}000394\,t - 0{,}0_7 27\,t^3$. Von 400—1200° ist sie konstant 0,3.

Quarz ist doppelbrechend. Über die Bestimmung der Brechungsindizes vor allem gegen Luft im sichtbaren Teile des Spektralgebietes haben Rudberg, Baille, v. Lang, Quincke, Hallock, Mascart, Wülfing, Esselbach, Dufet, Danker, ferner von der Willigen, Macé de Lépinay, Mühlheims, Martens und Gifford gearbeitet.

Besonders umfangreiche Versuche hat J. W. Gifford unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln bezüglich der Temperatur (15°) und der Ermittlung der Ablenkung angestellt. Die Brechungsquotienten sollen bis auf die fünfte Stelle genau, auch die sechste soll ungefähr richtig sein. In der Tabelle ist nur die fünfte Dezimalstelle für Rechtsquarz angeführt, und zwar für den sichtbaren Teil des Spektrums.

Wellenlänge	ω	ε
7950 Rb	1,53851	1,54742
7682,45 K_α (A′)	1,53906	1,54800
7065,59 He (B′)	1,54050	1,54949
6563,04 H_α (C)	1,54193	1,55095
5893,17 Na (D)	1,54426	1,55337
5607,1 Pb (Δ)	1,54548	1,55462
5270,11 Fe (E)	1,54718	1,55639
4861,49 H_β (F)	1,54970	1,55899
4340,66 H_γ (G′)	1,55398	1,56341
3961,68 Al	1,55824	1,56784

Eine genaue Dispersionsformel läßt sich nach Martens nicht aufstellen. Die Brechungsquotienten im Ultrarot sind besonders von Carvallo und Rubens bestimmt worden, im Ultraviolett haben Sarasin und Gifford die umfangreichsten Messungen angestellt.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stärke der Doppelbrechung ab. Auch die Dispersion ändert sich nach G. Müller zwischen —11 und 26° nur wenig, Pulfrich fand dagegen eine Zunahme des Dispersionsvermögens mit steigender Temperatur.

Die Differenz Δ der beiden Hauptbrechungsquotienten unter 570° beträgt nach Mallard und Le Chatelier:

$$10^5 \Delta = 878{,}2 - 0{,}0919\,\Theta - 0{,}00184\,\Theta^2 + (12{,}68 + 0{,}00072\,\Theta)\,\lambda^2.$$

Bei 570° nimmt die Doppelbrechung plötzlich um $22{,}3 + 2{,}73\,\lambda^2$ ab. Über 570° ist $10^5 \Delta = (743{,}2 + 10{,}36\,\lambda^2)\,[1 + 0{,}0000755\,(\Theta - 570)]$.

Der Quarz besitzt die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken. Die Drehungsrichtung steht im Zusammenhang mit der Enantiomorphie der Kristalle, welche sich in der geometrischen Ausbildung durch das Auftreten sogenannter hemiedrischer bzw. tetartoedrischer Flächen bemerkbar macht, die an den verschiedenen Kristallindividuen entgegengesetzt angeordnet sind. Bei den Quarzkristallen liegt in Fig. 1 die Fläche s links von x,

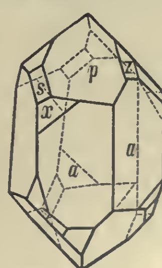


Fig. 1.

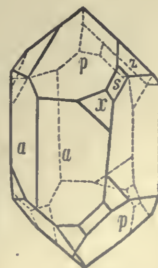


Fig. 2.

diese Kristalle sind linksdrehend; in 2 rechts von X, und diese Kristalle sind rechtsdrehend.

Die Zirkularpolarisation des Quarzes ist in der Richtung der optischen Achse proportional der Dicke der Quarzplatte.

Für polarimetrische Messungen ist die Kenntnis der Drehung des Quarzes für reines Natriumlicht 589,3 $\mu\mu$ besonders wichtig.

Für 20° wurde diese pro Millimeter mehrfach genau bestimmt. Es fanden:

v. Lang	21,724°
Soret und Sarasin	21,708°
„ „ Guye	21,723°
Gumlich	21,724°
Schönrock	21,722°

Abgesehen von dem Wert von Soret und Sarasin ist die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Beobachtern so gut, daß man bei Anwendung von vollkommen spektral gereinigtem Natriumlicht die Drehung einer 1 mm-Quarzplatte für 20° und mittlere Helligkeit der Lichtquelle zu genau 21,723° angeben kann.

Die Änderung der Drehungswinkel durch die Temperatur ist für alle Farben relativ die gleiche. Formeln zur Berechnung haben V. v. Lang, Sohnke und Gumlich aufgestellt.

Joubert fand die Drehung einer Quarzplatte von 1 mm für Na-Licht:

t	−20	0	+100	350	448	840	1500°
δ	21,559	21,658	21,982	23,040	23,464	25,259	25,420°

Auch Le Chatelier hat solche Messungen ausgeführt und fand bei 570° wiederum eine Unstetigkeit, indem von diesem Punkt an die Drehungszunahme sehr gering wurde.

Bei tieferen Temperaturen fanden Soret und Ch. E. Guye für Na-Licht, unter Reduktion auf eine Platte von 1 mm Dicke bei 12° folgende Drehungswinkel:

t	+22,7	+17,7	0	−42,3	−55,3	−71,5°
δ	21,730	21,719	21,658	21,518	21,505	21,470°

Das Drehungsvermögen des Quarzes bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmte M. G. Levi. Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene bestimmten Quincke, Disch, Soret und Sarasin, Borel und Chauvin.

Die Dielektrizitätskonstante wurde nach verschiedenen Methoden von mehreren Forschern untersucht. Es bedeutet in der folgenden Übersicht D_1 die dielektrische Wirkung parallel zur optischen Achse hindurchgehend, D_2 senkrecht dazu.

$D_1 =$	4,6	4,55	5,0561	4,60
$D_2 =$	—	4,49	4,6946	4,32
	Rausch u. Nowak	J. Curie	Fellinger	W. Schmidt.

Hasenöhrl bestimmte die Abhängigkeit von D_1 und D_2 von der Temperatur und fand:

$$D_1 = 4{,}926\,[1 - 0{,}00110\,(t - 10) - 0{,}000024\,(t - 10)^2],$$
$$D_2 = 4{,}766\,[1 - 0{,}00099\,(t - 10)].$$

Alle Quarzarten sind diamagnetisch, und zwar verhalten sich rechts- und linksdrehende Platten vollständig gleich.

Über die Pyroelektrizität liegen vor allem zahlreiche Untersuchungen von Hankel, ferner von C. Friedel, Friedel und J. Curie, Röntgen, Kundt und besonders von Kolenko vor; über Piezoelektrizität arbeiteten besonders J. und P. Curie und bestimmten die piezoelektrische Konstante zu $6{,}3 \cdot 10^{-8}$. Riecke und Voigt fanden später den Wert $6{,}45 \cdot 10^{-8}$.

Das elektrische Leitvermögen des Quarzes ist nicht sehr groß. Es fand P. Curie für die Achsenrichtung:

t	20	100	200	300°
μ	$0{,}844 \cdot 10^{-14}$	$0{,}122 \cdot 10^{-11}$	$0{,}147 \cdot 10^{-10}$	$0{,}179 \cdot 10^{-7}$

Ferner liegen noch Messungen von Exner vor, der bei 109° und 148° den Wert $0{,}21 \cdot 10^{-9}$ und $0{,}46 \cdot 10^{-8}$ bestimmte. Tegetmeier gab für reinen Bergkristall bei 273° den Wert $0{,}28 \cdot 10^{-6}$. Geschmolzener Quarz leitet aber stark, so daß er den elektrischen Lichtbogen in sich hineinzieht, und dadurch im Schmelzen erhalten werden kann (Planté).

Über das Leitvermögen des kristallisierten Quarzes und des Quarzglases liegen neuere Messungen von C. Doelter vor, die einen nicht unbeträchtlichen Unterschied zeigen.

Quarz		Quarzglas	
t	Widerstand in Ω	t	Widerstand in Ω
930°	101110	922°	132800
1030	56667	982	83458
1125	21847	988	73330
1150	16596	1050	66923
1200	9417	1102	26300
1230	7543	1154	14272
1260	5748	1167	13810
1300	4900	1198	11739
1310	4084	1207	10000

Quarz besitzt demnach eine höhere Leitfähigkeit als Quarzglas. Während beim Quarzkristall schon bei 1000° Polarisation auftritt, wahrscheinlich infolge der geringen Verunreinigungen von Na_2SiO_3, welche bereits Warburg und Tegetmeyer bei parallel der Achse geschliffenen Platten nachgewiesen hatten, läßt sich diese Erscheinung bei dem sicherlich viel reineren Quarzglas erst bei 1100° in geringem Maße beobachten.

Die ausführlichsten Angaben über die große physikalische Literatur des Quarzes findet man in Hintzes Handbuch der Mineralogie im ersten Bande zusammengestellt.

Tridymit. Abgesehen von verschiedenen Untersuchungen der Kristallstruktur und der Dichte, welche im Mittel zu 2,30 bei mittlerer Temperatur von den meisten Beobachtern gefunden wurde, ist der Tridymit, der die bei 1500° stabile Modifikation des Siliciumdioxyds darstellt, viel seltener Gegenstand physikalischer Messungen gewesen als der Quarz. Bezüglich der Härte kommt er dem Quarz ungefähr gleich.

Die Ausdehnung eines 1 dcm langen Stabes beträgt nach Le Chatelier:

Temperatur:	15	95	130	170	245°
Ausdehnung in mm:	0,0	0,16	0,22	0,42	0,62
Temperatur:	480	590	700	900	1060°
Ausdehnung in mm:	0,95	1,02	1,09	1,07	1,05

Der Brechungsexponent $n_D = 1{,}476$ nach Mallard ist kleiner als der des Quarzes.

Amorphes Siliciumdioxyd. Durch Zersetzung von Silicaten mittels Säuren und Glühen der erhaltenen Kieselsäurehydrate erhält man vor allem SiO_2 in Form eines weißen, amorphen unlöslichen Pulvers, dessen Härte und Elastizität geringer ist als die des Quarzes. Auch das spez. Gew. ist niedriger, es beträgt rund 2,22 bei 20° als Mittelwert der besten Beobachtungen. In Wasser und Säuren ist das amorphe Oxyd wie die zahlreichen in der Natur vorkommenden Varietäten, welche wie Opal, Hyalith, Hydrophan und Kieselgur zum Teil chemisch gebundenes, zum Teil nur adsorbiertes Wasser enthalten, praktisch unlöslich, nur Flußsäure löst selbst das stark geglühte Oxyd sogleich auf. In Kalilauge löst sich ein stark geglühtes Oxyd nur sehr wenig, während die Löslichkeit mit dem Wassergehalt des Oxyds im allgemeinen zunimmt. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber wäßrigen Lösungen von Alkalicarbonaten. Ein scharfer Unterschied besteht jedoch, wie besonders Lunge und Millberg gezeigt haben, in diesem Verhalten nicht gegenüber dem kristallisierten Oxyd, das sich zwar erheblich schwieriger löst, so daß man auf das verschiedene Verhalten eine scharfe Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure basieren könnte. Konzentration der alkalischen Lösung, Dauer des Erhitzens und die physikalische Beschaffenheit des Materials spielen hier eine wichtige Rolle.

Erhitzt man SiO_2, und zwar sowohl kristallisiertes wie amorphes, in der Sauerstoffflamme, im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so gelingt es, das Oxyd zu schmelzen. Nach Brun liegt der Punkt vollständiger Verflüssigung bei 1780°, nach Stein bei 1750°, während bei 1600° Quarz zähflüssig wird. Das spez. Gew. des geschmolzenen Oxyds beträgt 2,221; außerordentlich gering ist der Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen und wieder erstarrten Oxyds, er beträgt nach den Messungen von Holborn und Hennig zwischen 0 und 1000° $5{,}4 \cdot 10^{-7}$. Nach diesen Messungen scheint die Ausdehnung regelmäßiger zu verlaufen, als Le Chatelier früher angegeben. Der geringe Ausdehnungskoeffizient der geschmolzenen Kieselsäure ermöglicht vor allem ihre Verwendbarkeit zur Herstellung von chemischen Gerätschaften, die zum Glühen erhitzt werden können und beim Eintauchen in kaltes Wasser nicht springen. Auch die Beständigkeit dieser Gefäße gegen Wasser, Säuren und Salzlösungen, nicht aber gegen alkalische Flüssigkeiten, ist erheblich größer als die des Glases. Für die technische Verwendung ist wichtig und wertvoll die große Durchsichtigkeit von Quarzglas für ultraviolettes Licht. Es ist in dieser Hinsicht dem gewöhnlichen Glas weit überlegen, aber etwas unterlegen dem kristallisierten Quarz (vgl. Glas, S. 386).

Der Erweichungspunkt des Quarzglases ist nicht genau bestimmbar, da der Übergang kontinuierlich verläuft, bei 1500° ist Quarzglas schon merkbar plastisch und für Gase in erheblichem Maße durchlässig. Geschmolzene Kieselsäure verhält sich nach den Untersuchungen von Berthelot in mancher Hinsicht gegenüber Gasen wie eine tierische Membran, da sie die Erscheinungen der Endosmose und Exosmose zeigt.

Die geschmolzene Kieselsäure zeigt nicht die Erscheinung der Zirkularpolarisation wie der Quarz und ist auch nicht doppeltbrechend. Messungen über den Brechungskoeffizienten für das sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet liegen von Trommsdorf, Dufet, Gifford und Shenstone vor. Den Brechungsexponenten für Na-Licht bei 21,9° fand Schultze zu 1,4550,

Dufet bei 20° zu 1,45188; die Brechung und Dispersion des amorphen Siliciumoxyds weicht erheblich von der des kristallisierten ab, für die D-Linie ist der Brechungsexponent des amorphen Oxyds nahezu um 0,1 geringer. Weitere Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf den Brechungsexponenten bei Natriumlicht hat Martens angestellt. Die Dielektrizitätskonstante bestimmte Schultze zu 3,20, die Leitfähigkeit Exner zu $0{,}26 \cdot 10^{-11}$ bei 101° und $0{,}11 \cdot 10^{-10}$ bei 147°.

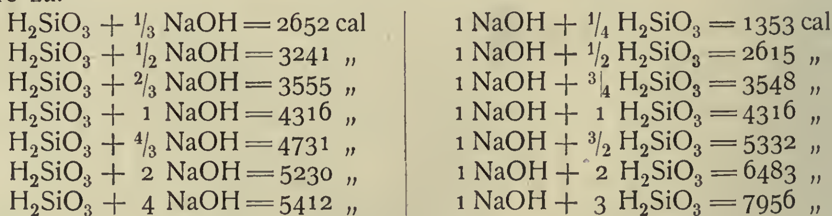
Chemisches Verhalten des Siliciumdioxyds. Die verschiedenen Formen, in denen das Oxyd sich in der Natur findet, sowie die künstlich dargestellten unterscheiden sich chemisch, abgesehen von der mehr oder minder leichten Angreifbarkeit durch Flußsäure und Lösungen von Alkalihydroxyden und Carbonaten, nicht wesentlich voneinander. Die Bindung des Siliciums mit dem Sauerstoff wird nur verhältnismäßig schwierig gelöst. So gelingt die Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff selbst bei einer über dem Schmelzpunkt des Siliciums liegenden Temperatur nach Dufour höchst unvollständig. Fluor, nicht aber Chlor und Brom, wirkt auf das Oxyd ein, während bei Gegenwart von Kohle die Umwandlung des Oxyds in die betreffende Halogenverbindung erfolgt. Auch gegenüber dem Schwefel ist SiO_2 vollkommen beständig, dagegen tritt eine partielle Bildung von Siliciumdisulfid ein, wenn Schwefelkohlenstoffdampf bei über 1000° über das erhitzte Oxyd geleitet wird. Ebenfalls unwirksam, selbst bei den höchsten Temperaturen, erweist sich der Stickstoff, während bei Anwesenheit von Kohle bei hoher Temperatur kohlenstoff- und stickstoffhaltige Siliciumverbindungen entstehen. Bei Gegenwart von Kohle gelingt auch die Reduktion des Oxyds durch einige Metalle wie Eisen, Kupfer, Silber und die Platinmetalle, indem neben Silicium Silicide gebildet werden. Derartige Reaktionen werden auch heute bereits auf elektrothermischem Wege technisch durchgeführt. Durch Alkalimetalle, sowie durch Calcium, Strontium, Barium und Magnesium läßt sich Siliciumoxyd auch bei Abwesenheit von Kohle reduzieren, nur unvollständig dagegen verläuft die Reduktion durch Aluminium. Schmilzt man SiO_2 mit basischen Oxyden, so entstehen entweder Gläser oder kristallisierte Verbindungen, wie besonders die ausführlichen Untersuchungen von G. Stein (1907) gezeigt haben, der zahlreiche einfache Meta- und Orthosilicate sowie in der Natur vorkommende Doppelsilicate auf feurig flüssigem Wege gewann und auch ihre physikalischen Konstanten (spez. Gewicht, Schmelzpunkt usw.) bestimmte,

Kieselsäure. Allgemeines. Vom Siliciumdioxyd leiten sich eine große Zahl von Hydraten ab, deren chemische Individualität jedoch nicht sicher feststeht. Nach Tschermaks Untersuchungen, auf die weiter unten im Zusammenhang eingegangen wird, sind außer den einfachsten Hydraten $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$ (Metakieselsäure) und $H_4SiO_4 = SiO_2 + 2H_2O$ (Orthokieselsäure) im festen Zustand darstellbar. Von diesen sind auch zahlreiche organische Ester erhalten worden, ferner zahlreiche Polykieselsäuren, als deren Derivate die so mannigfachen natürlichen Silicate aufzufassen sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Das Existenzgebiet dieser freien „Kieselsäuren" ist jedenfalls ein sehr beschränktes, denn die einzelnen „Hydrate" geben bei höherer Temperatur außerordentlich leicht Wasser ab, ohne daß sich, wie besonders aus den Untersuchungen von Carnelly und Walker hervorgeht, ein fester, bestimmter Übergangspunkt von dem einen „Hydrat" in das andere feststellen ließ.

Eine Schilderung der nahen Beziehungen dieser meist gallertartigen Verbindungen, welche durch Zersetzung der Siliciumhalogenverbindungen durch Wasser oder der leicht zersetzbaren Silicate durch verdünnte Säuren entstehen, und dem Hydrosol der Kieselsäure ist in dem Abschnitt „kolloidale Kieselsäure“ gegeben, woselbst auch nähere Angaben über die Löslichkeit der „Kieselsäuren“ in reinem Wasser und in Salzlösungen zu finden sind.

Die „Kieselsäure“ (worunter im folgenden allgemein die verschiedenen Hydrate des Siliciumdioxyds verstanden werden sollen) steht unter den Verbindungen, die man schlechthin als Säuren bezeichnet, gerade an der Grenze. Sie gehört sicher zu den schwächsten anorganischen Säuren, obwohl Messungen über die Elektroaffinität ihrer Ionen bisher nicht vorliegen; denn ihre Salze, von denen nur die Alkalisalze und auch diese nur zum Teil sich im Wasser lösen, sind in wäßriger Lösung außerordentlich weitgehend hydrolysiert und selbst die schwache Kohlensäure vermag aus den Lösungen eines Alkalisilicats die gallertartige Kieselsäure abzuscheiden. Für die Schwäche der Kieselsäure spricht auch die Tatsache, daß es nicht gelingt, Ammoniumsalze im festen Zustande darzustellen, denn selbst auf die Existenz eines neutralen und sauren Ammoniumsilicats in Lösung ließ sich bisher nur aus Leitfähigkeitsmessungen von dialysierter Kieselsäure und Ammoniak schließen. Die Schwäche beruht sicher großenteils darauf, daß die Säure wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit und Anhydrisierung nur mit äußerst geringer aktiver Masse in wäßriger Lösung wirken kann.

Am deutlichsten geht die geringe Stärke der Kieselsäure aus den thermochemischen Messungen von Thomsen hervor, welche zeigen, daß die Säure zum Unterschied von allen anderen keine bestimmte Basizität besitzt. Auch ist die Reaktionswärme bei der Neutralisation von Natriumhydroxyd nur sehr gering und nimmt sowohl mit steigender Menge der Base wie der Säure zu.



$H_2SiO_3 + \frac{1}{3}\ NaOH = 2652$ cal	$1\ NaOH + \frac{1}{4}\ H_2SiO_3 = 1353$ cal
$H_2SiO_3 + \frac{1}{2}\ NaOH = 3241$ „	$1\ NaOH + \frac{1}{2}\ H_2SiO_3 = 2615$ „
$H_2SiO_3 + \frac{2}{3}\ NaOH = 3555$ „	$1\ NaOH + \frac{3}{4}\ H_2SiO_3 = 3548$ „
$H_2SiO_3 + 1\ NaOH = 4316$ „	$1\ NaOH + 1\ H_2SiO_3 = 4316$ „
$H_2SiO_3 + \frac{4}{3}\ NaOH = 4731$ „	$1\ NaOH + \frac{3}{2}\ H_2SiO_3 = 5332$ „
$H_2SiO_3 + 2\ NaOH = 5230$ „	$1\ NaOH + 2\ H_2SiO_3 = 6483$ „
$H_2SiO_3 + 4\ NaOH = 5412$ „	$1\ NaOH + 3\ H_2SiO_3 = 7956$ „

Diese Zahlen beziehen sich auf 18—20° und Auflösungen in 200 Mol Wasser.

Sowohl gelatinierte Kieselsäure wie die kolloidalen Lösungen ergaben die gleichen Werte, woraus folgt, daß der Übergang des Kieselsäuresols in das Gel mit keiner nachweisbaren Wärmewirkung verbunden ist.

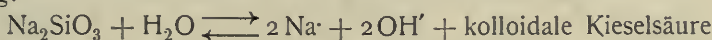
Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Reaktionskurve eine hyperbolische Funktion ist, welche sich durch die Formel $y = x \cdot C\,(x + n)$ wiedergeben läßt. Es bedeutet darin y die Reaktionswärme bei der Einwirkung von x Mol Kieselsäure auf 1 Mol Natriumhydroxyd und n und C sind 2 Konstanten im Werte von 2,13 und 13,410. Bei Anwendung einer unendlich großen Menge Kieselsäure auf ein Mol NaOH würde die Reaktionswärme demnach auf 13,410 Cal anwachsen und damit den gleichen Wert erreichen wie bei der Neutralisation einbasischer Säuren durch ein Äquivalent NaOH. Die Nichtexistenz bestimmter Sättigungspunkte erklärt auch die überaus wechselvolle Zusammensetzung der natürlichen Silicate.

Auch aus den Leitfähigkeitsbestimmungen und Messungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung in wäßrigen Lösungen der Alkalisilicate geht hervor, daß die Salze der Kieselsäure durch Wasser außerordentlich weitgehend hydrolysiert werden.

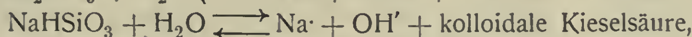
In der folgenden Tabelle sind die Messungen von Kahlenberg und Lincoln für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einiger Natriumsilicate angegeben. Es bedeutet v das Volumen in Litern, in welchem 1 Mol gelöst wurde. Δ ist die Gefrierpunktserniedrigung bei der Verdünnung v, i der Quotient, $\Delta v/1{,}8{,}5$ d. h. die Anzahl Teilmolekeln, die aus 1 Mol des Salzes entstehen.

v	Na_2SiO_3		$NaHSiO_3$		$Na_2Si_5O_{11}$	
	Δ	i	Δ	i	Δ	i
8	0,695	3,0	0,332	1,4		
12	0,498	3,2	0,263	1,7		
16	0,385	3,3	0,202	1,7		
24	0,280	3,55	0,146	1,9		
32	0,210	3,5	0,110	1,9	0,178	3,0
48	0,150	3,8			0,139	3,5
64	0,110	3,7			0,104	3,6

Die Werte nähern sich mit steigender Verdünnung immer mehr dem Grenzwert vollständigen hydrolytischen Zerfalls der Salze im Sinne der Gleichung:



$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + 2\,OH' + \text{kolloidale Kieselsäure}$$



$$NaHSiO_3 + H_2O \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH' + \text{kolloidale Kieselsäure,}$$

Die Hydrolyse dürfte bei $v = 48$ für Na_2SiO_3 ziemlich vollständig sein, bei Überschuß von Säure wird sie deutlich geringer.

Die Salze der anderen Alkalimetalle, welche Kahlenberg und Lincoln untersucht haben, zeigen natürlich ein ähnliches Verhalten.

Entsprechend der Zunahme an freiem Alkalihydroxyd in den Lösungen der Alkalisilicate nimmt auch mit steigender Verdünnung die elektrische Molekularleitfähigkeit der Lösung stark zu, indem der verzögernde Einfluß der gelösten kolloidalen Kieselsäure zurücktritt.

In den folgenden Tabellen sind die Leitfähigkeitsmessungen an NaOH und $NaHSiO_3$ einander gegenübergestellt.

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ_{NaOH}	194,7	197,4	199,0	199,1	199,0	196,3	188,9	181,4
Λ_{NaHSiO_3}	72,4	78,8	84,9	90,1	103,7	114,2	133,1	148,5

Analoges ergab sich für Kalium- und Lithiumsalze.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie Kahlenberg und Lincoln war schon früher Kohlrausch in einer Arbeit über die Leitfähigkeit des neutralen Natriumsilicats und einer Lösung, welche auf 1 Na_2O 3,4 SiO_2 enthielt, gekommen. Kohlrausch fand beim Verdünnen der Lösungen sehr bemerkenswerte Nachwirkungserscheinungen, indem die Leitfähigkeit, besonders die des sauren Silicats, erst mit der Zeit einen konstanten Wert annahm. Ganz analoge Erscheinungen traten auf, als er zu der Lösung des sauren Silicats Alkalihydroxyd hinzufügte. Der Zustand derartiger Lösungen wird demnach durch das „Alter" stark beeinflußt. Es handelt sich hier jedenfalls um sehr langsam verlaufende Neutralisationsvorgänge. Ein genauer Einblick in das derartig komplizierte System, in welchem außer den Ionen $Na^{\cdot}$, OH', SiO_3, Si_2O_5'', $HSiO_3'$

usw. noch kolloidale Kieselsäure einen ganz unberechenbaren Einfluß ausübt, ist zurzeit noch nicht möglich.

Bei hoher Temperatur erscheint die Kieselsäure, wohl hauptsächlich infolge der Feuerbeständigkeit ihres Oxyds ähnlich wie die Borsäure viel stärker als in wäßriger Lösung; so treibt sie, wie schon Scheerer und Mallard gefunden, aus Alkalicarbonaten Kohlendioxyd aus. Genaue Messungen über das Gleichgewicht zwischen Na_2CO_3, CO_2, Na_2SiO_3 und SiO_2 stellte erst 1903 v. Wittorf an.

Es wurden äquimolekulare Gemische von Siliciumdioxyd und Alkalicarbonaten im Platintiegel zusammengeschmolzen und im bedeckten Tiegel bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Bei einer bestimmten Höhe der Bunsenflamme und einer bestimmten Stellung des Tiegels, die immer eingehalten wurde, betrug der Partialdruck des Kohlendioxyds im bedeckten Tiegel 0,07 Atmosphären. Nachdem sich bei diesem Partialdruck das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde durch ein Porzellanrohr unter dem Deckel des Tiegels ein Strom von trockenem Kohlendioxyd eingeleitet und wieder bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Bei Verminderung des CO_2-Drucks nahm das Gewicht der Schmelze ab, bei Steigerung desselben zu, es wurde aber stets nach 20 Minuten konstant. Die Ergebnisse der v. Wittorfschen Arbeit sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung des Gemisches vor dem Schmelzen	Zusammensetzung des Gemisches nach dem Schmelzen						Temperatur beim Partialdruck	
	Partialdruck des $CO_2 = 0{,}07$ Atm.			Partialdruck des $CO_2 = 1$ Atm.				
	in Molen							
	CO_2	SiO_2	R_2O	CO_2	SiO_2	R_2O	0,07 Atm.	1 Atm.
$Li_2CO_3 + SiO_2$	0	1	1	0	1	1	—	—
$4Li_2CO_3 + SiO_2$	1,74	1	4	0,94	1	4	900°	800°
$Na_2CO_3 + SiO_2$	0	1	1	0	1	1	—	—
$2Na_2CO_3 + SiO_2$	0,69	1	2	0,78	1	2	870°	825°
				0,90	1	2	870°	780°
$K_2CO_3 + SiO_2$	0,18	1	1	0,24	1	1	870°	780°
$Rb_2CO_3 + SiO_2$	0,22	1	1	0,29	1	0,99	870°	825°
$Cs_2CO_3 + SiO_2$	0,27	1	0,94	0,38	1	0,95	870°	825°

Aus den Zahlen der obigen Tabelle ergibt sich, daß mit steigendem Atomgewicht die Silicate der Alkalimetalle erhebliche Mengen CO_2 bei Steigerung des Drucks aufzunehmen imstande sind, indem SiO_2 frei und Carbonat gebildet wird. Es lassen sich daher wohl die Silicate des Lithiums und Natriums durch Zusammenschmelzen der Carbonate mit SiO_2 gewinnen, nicht aber die Silicate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, einerseits weil die Zersetzung der Carbonate auch bei kleinem CO_2-Partialdruck nicht vollständig ist, andererseits weil die Carbonate so flüchtig sind, daß beim Durchleiten eines trockenen Luftstroms zur Herabsetzung des Partialdrucks des CO_2 ein zu starker Verlust an Carbonat entstehen würde. Stein stellte auf dem Wege der Schmelzsynthese eine größere Reihe von Meta- und anderen Silicaten dar und bestimmte aus den Abkühlungskurven ihre Schmelzpunkte (vgl. Nachtrag).

Natürliche Silicate, Systematik und allgemeine Übersicht.

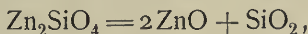
Die chemische Konstitution der meisten Silicate ist bisher nicht mit genügender Sicherheit bekannt, so daß man auf eine auf rein chemischer

Grundlage beruhende Klassifikation dieser zahlreichen Verbindungen, welche sich von verschiedenen im freien Zustande nicht bekannten Polykieselsäuren ableiten, hat verzichten müssen. Die Schwierigkeiten in der Konstitutionsbestimmung beruhen vor allem darauf, daß man charakteristische analytische Reaktionen sowohl für die Ionen der einfachen wie der kondensierten Kieselsäuren nicht kennt. Sämtliche Salze der Kieselsäure erleiden vielmehr je nach der Konzentration, der Temperatur und der Zeitdauer, während welcher man Lösungsmittel auf die Silicate einwirken läßt, starke Hydrolyse. Stets tritt dann ein kaum entwirrbares Gleichgewicht zwischen den Ionen der ursprünglichen Verbindungen und den Produkten der Hydrolyse auf, wie es aus den besonders erwähnten Untersuchungen von Kohlrausch sowie Kahlenberg und Lincoln über die elektrische Leitfähigkeit der Alkalisilicate und denen von Jordis über das Verhalten der Silicate der alkalischen Erden sowie der Schwermetalle hervorgeht. (Vgl. auch Band II die Artikel Calcium, Strontium, Barium.)

Der größte Teil der Silicate mit Ausnahme der Silicate der Alkalimetalle ist ferner sehr wenig löslich in Wasser und schon deshalb physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden nur wenig zugänglich. Aber auch rein chemisch wird die Frage nach der möglichen Konstitution vieler Silicate dadurch ungemein erschwert, daß man über die Rolle, welche amphoter wirkende Oxyde, wie z. B. Aluminium-Oxyd, im konkreten Fall spielen, kaum etwas Sicheres weiß. Ferner erscheint in manchen Fällen die Annahme basischer Salze als höchstwahrscheinlich, ohne daß man jedoch diese Annahme einwandfrei durch sichere analytische Reaktionen stützen könnte. Salze von der Bruttozusammensetzung R_4SiO_4 können nach Belieben als neutrale Salze der Kieselsäure H_4SiO_4 oder als basische Salze der Metakieselsäure $R_2SiO_3 \cdot R_2O$ aufgefaßt werden. Für eine Anzahl dieser Verbindungen ist man heute mit Hilfe der von Tschermak herrührenden, weiter unten beschriebenen Untersuchungsmethode imstande, mit ziemlicher Sicherheit solche Fragen experimentell zu lösen, während die Frage nach der Konstitution der komplexen Aluminium-Doppelsilicate auch heute noch weit von ihrer Lösung entfernt zu sein scheint.

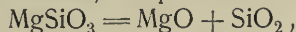
Ein Aluminiumsilicat von der Zusammensetzung Al_2SiO_5 kann entweder als Salz der Orthokieselsäure $SiO_4Al[AlO]$ oder als Derivat der Metakieselsäure $SiO_3(AlO)_2$ aufgefaßt werden. Die erste Formel kommt wahrscheinlich dem in der Natur vorkommenden Andalusit, die zweite dem Disthen zu; jedenfalls sind solche anorganischen Isomerieerscheinungen, zu denen noch zahlreiche Fälle von Polymerie und auch von Polymorphie hinzutreten und für die hier nur ein Beispiel angeführt wurde, bei den Silicaten außerordentlich häufig und zurzeit noch nicht aufklärbar.

Die älteren Ansichten über die Natur der Silicate und ihre Klassifikation waren auf das sogenannte Sauerstoffverhältnis gegründet, nach welchem man das Verhältnis zwischen dem Sauerstoffgehalt sämtlicher basischer Oxyde in Beziehung zum SiO_2-Sauerstoff des Moleküls brachte. So unterschied man Singulosilicate, entsprechend den Salzen der Orthokieselsäure, z. B.



$$Zn_2SiO_4 = 2\,ZnO + SiO_2,$$

Sauerstoffverhältnis 1 : 1, Bisilicate, entsprechend den Metasilicaten z. B.



$$MgSiO_3 = MgO + SiO_2,$$

Sauerstoffverhältnis 1 : 2; die Feldspate wurden zu den Trisilicaten gerechnet. Kalifeldspat von der Formel $KAlSi_3O_8 = K_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2$ zeigt das Sauerstoffverhältnis 4 : 12 = 1 : 3 usw. Diese in der Metallurgie vielfach heute

noch übliche Einteilungsmethode der Silicate besaß jedoch große theoretische Mängel. Sie versagte vor allem, sobald das Silicat Bestandteile enthielt, über deren Charakter, ob sauer oder basisch, man sich nicht ganz klar war. Auch über die Rolle des Wassers, welches ja einen wesentlichen, seiner chemischen und physikalischen Natur nach wechselnden Bestandteil vieler Silicate besonders der Zeolithe bildet, sagte das oben geschilderte Einteilungsprinzip nichts Bestimmtes aus. Endlich erschien eine Erklärung der komplizierten chlor-, fluor- und borsäurehaltigen Silicate, deren analytische Zusammensetzung zudem keineswegs stets ganz sicher feststand, auf Grund dieser Einteilung nicht möglich. Hierzu kamen noch mineralogische Bedenken, welche es nicht angängig erscheinen ließen, allein die chemische auf das Sauerstoffverhältnis begründete Zusammensetzung der Silicate ohne Rücksicht auf ihre mineralogische und kristallographische Zusammengehörigkeit zum ausschlaggebenden Klassifikationsprinzip zu erheben.

In seinem Lehrbuch der Mineralogie hat Tschermak eine Einteilung der natürlichen Silicate gegeben, welche einen vermittelnden Standpunkt, in dem sowohl der chemischen als der mineralogischen Zusammengehörigkeit der Silicate Rechnung getragen wird, einnimmt. Zur Übersicht über die im speziellen bei den einzelnen Metallen näher beschriebenen Verbindungen sei hier das Tschermaksche Einteilungsprinzip in seinen Grundzügen wiedergegeben, wobei wegen der Unsicherheit der Konstitutionsformeln von der Aufstellung solcher Formeln allgemein Abstand genommen wurde und außer dem Namen jedes Silicats nur die Bruttozusammensetzung angegeben ist. Auch das Tschermaksche System ist, wie hier nicht unerwähnt gelassen sein soll, nicht imstande, die mannigfachen Beziehungen zwischen den einzelnen Klassen der Silicate ungezwungen zu erklären.

Anhydrosilicate.

Olivingruppe. Die Olivingruppe umfaßt die rhombisch oder rhomboedrisch kristallisierenden, aluminiumfreien Silicate, welche mit Ausnahme des Phenakits sämtlich durch Säuren zerlegt werden. Die Mineralien besitzen eine Härte zwischen 5 und 8. Ihre Spaltbarbarkeit ist wenig vollkommen. Die große Mehrzahl dieser Silicate ist gut kristallisiert oder wenigstens deutlich kristallinisch.

Zur Olivingruppe gehören:

Monticellit . . .	$CaMgSiO_4$	rhombisch
Fayalit	Fe_2SiO_4	„
Forsterit	Mg_2SiO_4	„
Tephroit	Mn_2SiO_4	„
Willemit	Zn_2SiO_4	rhomboedrisch
Phenakit	Be_2SiO_4	„ und tetartoedrisch.

Ferner gehören zu dieser Gruppe die fluorhaltigen Magnesiumsilicate Humit, Chondrodit und Klinohumit, sowie die komplizierteren Silicate Bertrandit, Lievrit, Leukophan, Melinophan und andere.

Pyroxen-Amphibolgruppe.

Zu dieser Gruppe gehören sehr verbreitete rhombische, monokline, seltener trikline Mineralien, in erster Linie normale Silicate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans. Mit Ausnahme des Wollastonits werden

dieselben durch gewöhnliche Säuren kaum zersetzt. Die Härte liegt zwischen 4,5 und 7. Der Spaltungswinkel der Pyroxene beträgt ungefähr 92°, der der Amphibole 56°.

Zur Pyroxengruppe gehören:

Enstatit	$Mg_2Si_2O_6$	rhombisch
Hypersthen . . .	$Fe_2Si_2O_6$	„
Diopsit	$CaMgSi_2O_6$	monoklin
Hedenbergit . . .	$CaFeSi_2O_6$	„
Augit	$MgAl_2Si_2O_6$	„
Akmit	$NaFeSi_2O_6$	„
Spodumen . . .	$SiAlSi_2O_6$	„
Wollastonit . . .	$Ca_3Si_3O_9$	„
Pektolith	$HNaCa_2Si_3O_9$	„
Rhodonit	$Mn_3Si_3O_9$	triklin
Babingtonit . . .	$Ca_2FeSi_3O_9$	„

Zur Amphibolreihe gehören:

Anthophyllit . . .	$Mg_4Si_4O_{12}$	rhombisch
Tremolith	$CaMg_3Si_4O_{12}$	monoklin
Hornblende . . .	$CaMg_2Al_2Si_4O_{12}$	„
Glaucophan . . .	$NaAl_2Si_4O_{12}$	„
Riebeckit	$Na_2Fe_2Si_4O_{12}$	„

Leucitgruppe.

Zur Leucitgruppe gehören einige wenige, aber wichtige Natrium oder Kalium enthaltende Aluminium-Doppelsilicate, welche frei von Eisen und Magnesium durch Säuren vollkommen zersetzt werden und als Bestandteil von vielen Felsarten eine gewisse Rolle spielen. Im reinen Zustande sind diese Silicate farblos und zeigen selten deutliche Spaltbarkeit. Es gehören zu dieser Gruppe:

Nephelin . . .	$NaAlSiO_4$	hexagonal
Kaliophilit . . .	$KAlSiO_4$	„
Leucit	$KAlSi_2O_6$	regulär
Sodalith	$NaCl \cdot 3NaAlSiO_4$	„
Nosean	$Na_2SO_4 \cdot 3NaAlSiO_4$	„
Hauyin	$CaSO_4 \cdot 3NaAlSiO_4$	„

Werneritgruppe.

Tetragonale, spaltbare, nicht sehr verbreitete Aluminium-Doppelsilicate welche Calcium und fast immer auch Alkalimetalle enthalten; sie werden durch Säuren meist zersetzt.

Marialith . . .	$NaCl \cdot 3NaAlSi_3O_8$
Meionit	$CaO \cdot 3CaAl_2Si_2O_8$
Sarkolith . . .	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Melilith	$Ca_4Si_3O_{10}$
Gehlenit. . . .	$Ca_3Al_2Si_2O_{10}$.

Feldspatgruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Silicate bilden einen großen Teil der Erdrinde; es sind monokline oder trikline im reinen Zustande farblose Aluminium-

doppelsilicate der Alkalimetalle und des Calciums, von vollkommener Spaltbarkeit. Die Härte beträgt 6—6,5. Nach dem Spaltwinkel und der chemischen Beschaffenheit teilt man die Feldspate in zwei Abteilungen: a) Kalinatronfeldspate mit dem Spaltwinkel 90° und b) Natronkalkfeldspate mit dem Spaltwinkel 86,50°—85,50° ein. Zur ersteren Klasse gehören:

Orthoklas	$KAlSi_3O_8$	monoklin
Hyalophan	$BaAl_2Si_2O_8$	„
Mikroklin	$KAlSi_3O_8$	triklin.

Zur zweiten Unterabteilung gehören:

Albit.	$NaAlSi_3O_8$	triklin
Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$	„

Aus Mischungen von Albit und Anorthit in verschiedenen Verhältnissen besteht die isomorphe Reihe der Plagioklase. Man unterscheidet je nach dem Gehalt an Albitsilicat (Ab) und Anorthit-Silicat (An) folgende Mineralien als selbständige Individuen:

Oligoklas	Ab bis Ab_3An_1
Andesin	Ab_3An_1 bis Ab_1An_1
Labradorit . . .	Ab_1An_1 bis Ab_1An_3
Bytownit	Ab_1An_3 bis An_1.

Andalusitgruppe.

Rhombische oder trikline deutlich bis vollkommen spaltbare durch Säuren nicht zersetzbare Aluminiumsilicate von der Härte 5—8.

Topas	$FeAl_2SiO_4$	rhombisch
Andalusit	Al_2SiO_5	„
Sillimanit	Al_2SiO_5	„
Disthen.	Al_2SiO_5	triklin.

Granatgruppe.

Rhombische, hexagonale und reguläre Aluminiumdoppelsilicate von meist unvollkommner Spaltbarkeit. Die Härte schwankt zwischen 6,5—8; die zum Teil gefärbten Glieder dieser Reihe sind teils leicht, teils schwer schmelzbar und kommen oft als akzessorische Gemengteile im Granit, Gneis und Glimmerschiefer vor.

Staurolith	$HFeAl_5Si_2O_{13}$	rhombisch
Cordierit	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	„
Beryll	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	hexagonal
Turmalin	$Al_4B_6O_{15} \cdot 4H_2NaAl_3Si_3O_{12}$	rhomboedrisch, hemimorph
Granat	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	regulär.

Epidotgruppe.

Zu dieser Gruppe gehören meist gefärbte, zum Teil spaltbare Mineralien von der Härte 6—7, welche als basische Aluminiumdoppelsilicate aufgefaßt werden können und beim Schmelzen Blasen werfen. Hierzu gehören:

Zoisit	$HCa_2Al_3Si_3O_{13}$	rhombisch
Epidot	$HCa_2Fe_3Si_3O_{13}$	monoklin
Vesuvian	$H_4Ca_{12}Al_6Si_{10}O_{43}$	tetragonal
Prehnit	$H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$	rhombisch
Axinit	$HCa_3BAl_2Si_4O_{16}$	triklin.

Hydrosilicate.

Zeolithe*).

Zur Zeolithgruppe gehören verschieden gut kristallisierte Mineralien, welche beim Erhitzen unter Aufschäumen schmelzen und durch Säuren unter Bildung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt werden. Sie besitzen meist geringe Härte (3,5—5) und schließen sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach als wasserhaltige Aluminium-Calcium-Alkali-Silicate an die Nephelin- und Feldspatgruppe an. Nach Gans unterscheidet man je nach der Leichtigkeit, mit welcher die im Zeolithmoleküle enthaltenen Alkalien zu Austauschreaktionen befähigt sind, Aluminatsilicate, Zeolithe und Tonerde-Doppelsilicat-Zeolithe. Man hat die Zeolithe früher analog anderen kristallwasserhaltigen Verbindungen aufgefaßt, jedoch haben die Untersuchungen von Friedel, Rinne und Tammann gezeigt, daß diese Auffassung unberechtigt sei, da nach teilweiser Entwässerung stets wieder homogene Phasen auftreten und nicht inhomogene Gemenge eines ursprünglichen Hydrats mit einer um eine einfache Molekülzahl an Wasser ärmeren Substanz. Jedenfalls ist das Wasser in den Zeolithen meist nur schwach gebunden und wird beim Erwärmen leicht abgegeben, ohne daß sich der chemische Charakter des Rückstandes dabei ändert. Zu den Zeolithen gehören:

Thomsonit	$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 3H_2O$	rhombisch
Natrolith	$H_4Na_2Al_2Si_3O_{12}$	„
Skolezit	$H_4CaAl_2Si_3O_{12} \cdot H_2O$	monoklin
Edingtonit	$H_4BaAl_2Si_3O_{12} \cdot H_2O$	tetragonal
Laumontit	$H_4CaAl_2Si_4O_{14} \cdot 2H_2O$	monoklin
Analcim	$H_4Na_2Al_3Si_4O_{14}$	regulär
Chabasit	$H_8CaAl_2Si_4O_{16} \cdot 2H_2O$	rhomboedrisch
Gmelinit	$H_8Na_2Al_2Si_4O_{16} \cdot H_2O$	„
Philipsit	$H_2CaAl_2Si_5O_{15} \cdot 4H_2O$	monoklin
Harmotom	$H_2BaAl_2Si_5O_{14} . 4H_2O$	„
Desmin	$H_4CaAl_2Si_6O_{18} \cdot 4H_2O$	„
Epistilbit**)	$H_4CaAl_2Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$	„
Stilbit	$H_4CaAl_2Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$	„
Brewsterit	$H_4SrAl_2Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$.	

Galmeigruppe.

Wasserhaltige, unschmelzbare Silicate von Schwermetallen der 1.—4. Reihe. Härte 2—2,5. Hierzu gehören das Kieselzinkerz $SiO_3(ZnOH)_2$, der smaragdgrüne Dioptas SiO_4CuH_2 und der rhombische Cerit.

Nontronitgruppe.

Wasserhaltige gefärbte Silicate der Schwermetalle der 6.—8. Reihe, welche durch Säuren unter Kieselgallertbildung zersetzt werden. Hierzu gehört der technisch wichtige Garnierit, ein wasserhaltiges Magnesium-Nickel-Silicat.

---

*) Die Formeln mit Kristallwasser sind nicht als unbedingt streng gültig anzunehmen.

**) Der Epistilbit ist meist natriumhaltig und wird auch als

$$H_4Na_2Al_2Si_6O_{18} . 3H_2O + 4(H_4CaAl_2S_6O_{18} . 3H_2O)$$

aufgefaßt.

Serpentingruppe.

Hierzu gehören vor allem eine Reihe von wasserhaltigen Magnesiumsilicaten, welche gewöhnlich dicht oder amorph, seltener blätterig oder faserig, jedenfalls fast niemals deutlich kristallisiert vorkommen.

Es gehören hierzu der Talk $Si_4O_{12}Mg_3H_2$ der Meerschaum, $Si_3O_{10}Mg_2H_4$, der Serpentin $Si_2O_9Mg_3H_4$ und der Chrysotil oder Serpentin-Asbest.

Chloritgruppe.

Basische Silicate des Magnesiums und Aluminiums, welche meist auch Eisen enthalten, dagegen frei von Alkalimetallen sind. Sie geben ihr Wasser erst in der Glühhitze ab und sind in der Regel meist schwer schmelzbar. Die Kristalle sind meist sehr gut spaltbar nach einer Endfläche und bestehen entweder aus kristallisierten Blättchen oder aus blättrigen Schuppen.

Zur Chloritgruppe zählen der Pennin und der Klinochlor, welche zu einer isomorphen Mischungsreihe aus Serpentinsilicat $Si_2O_9 \cdot Mg_3H_4$ und Amesitsilicat $SiAl_2O_9Mg_2H_4$ gehören. Ferner der Prochlorit und die sogenannten Sprödglimmer (Clintonitgruppe), welche den Übergang zur Glimmergruppe bilden.

Glimmergruppe.

Sämtliche Glimmerarten sind durch vollkommene Spaltbarkeit nach einer Fläche ausgezeichnet und bilden elastische Blättchen, von denen die meisten monoklin kristallisiert sind und häufige Zwillingsbildungen aufweisen. Die Härte beträgt etwa 2—3.

Chemisch sind die Glimmer als alkalihaltige Aluminium-Silicate aufzufassen, welche mitunter Magnesium und Eisen sowie Fluor enthalten. Der Alkaligehalt läßt sich meist durch deutliche Flammenfärbung konstatieren. Nachdem sie in der Glühhitze ihren Wassergehalt abgegeben haben, schmelzen sie etwas schwierig zu einer emailleartigen Masse. Man unterscheidet:

a) die Muscovitreihe, zu der der Kaliglimmer und der Lepidolit (Lithionglimmer) gehören und
b) die Biotitreihe, welche die Magnesiaglimmer umfaßt. Hierzu gehören unter anderen Meroxen, Anomit, Lepidomelan und Phlogopit.

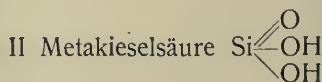
Tongruppe.

Die Mineralien der Tongruppe enthalten meist nur Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd und Wasser. Es sind weiche, meist erdige, kristallinische und amorphe Mineralien, welche zum Teil aus Gemengen mehrerer Verbindungen bestehen, wodurch eine Klassifikation sehr erschwert wird. Es gehören hierzu der Kaolinit oder die Porzellanerde, und der Ton selbst. Ferner Pyrophyllit und verschiedene Varietäten.

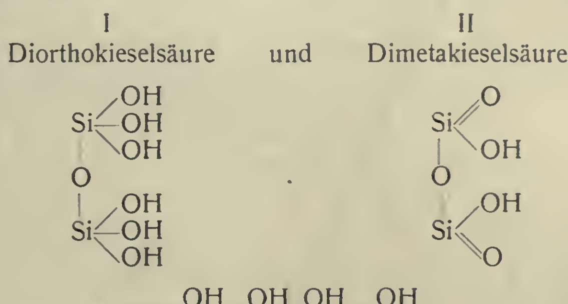
Systematik nach Groth.

Die Einteilung der Silicate von Groth beruht ebenfalls zum Teil auf chemischen, zum Teil auf mineralogischen Erwägungen. Er faßt dieselben als Derivate folgender Kieselsäuren auf:





Von diesen beiden Säuren leiten sich durch Austritt von Wassermolekülen die Polysäuren ab, wobei hervorgehoben sei, daß eine große Zahl der natürlichen Silicate (sowohl neutrale, wie basische und saure Salze), als Derivate dieser beiden einfachsten Säuren aufgefaßt werden können. Durch Zusammentritt von je zwei Molekülen Ortho- und Metakieselsäure und Austritt von einem Molekül H_2O entstehen:



Auch die Trikieselsäure $O{=}\underset{OH}{Si}{-}O{-}\underset{OH\ OH}{Si}{-}O{-}\underset{OH}{Si}{=}O$ ist als ein Derivat der Orthokieselsäure aufzufassen, die man sich durch Austritt von 4 Mol H_2O aus 3 Mol Orthokieselsäure entstanden denken kann. Endlich kommt noch die Pentakieselsäure $H_4Si_5O_{12}$ für das Grothsche System in Betracht, von der sich jedoch nur wenige Verbindungen ableiten.

Nach dem Kieselsäuregehalt unterscheidet dann Groth in seiner tabellarischen Übersicht der Mineralien acht Klassen. Zu den ersten fünf gehören die wasserfreien, zu den folgenden die wasserhaltigen Silicate, wobei Groth im Gegensatz zu den neueren Ansichten über die Zeolithe diese als wahre kristallwasserhaltige Verbindungen auffaßt.

Versuche, auf experimentellem Wege Einblick in die chemische Konstitution der komplizierten Silicatmoleküle zu gewinnen, sind außerordentlich zahlreich unternommen worden. Hierhin gehören vor allem die mannigfachen Mineralsynthesen bei hoher Temperatur, wie sie besonders in Frankreich mit großem Erfolg ausgeführt worden sind. Auf die Bedeutung der Silicatschmelzen für die Konstitutionsfragen wird später näher eingegangen. Die zahlreichen Versuche von Clarke und Schneider, welche bei hoher Temperatur die Silicate der Einwirkung der gasförmigen Salzsäure unterwarfen, konnten ebensowenig wie die oben erwähnten Mineralsynthesen sichere Konstitutionsbestimmungen ergeben, weil die Gefahr, daß bei den angewandten hohen Temperaturen das ursprüngliche Molekül nicht intakt blieb, zu groß war. Das gleiche gilt von den Versuchen von Zulkowski, der die Einwirkung von schmelzendem Kaliumcarbonat auf Silicate studierte. Bei dieser Reaktion werden besonders die wasserhaltigen Verbindungen außerordentlich stark verändert. Auch die zahlreichen Arbeiten von Lemberg und Thugutt, welche die Umsetzungsreaktionen einer Reihe von wasserhaltigen Silicaten in verschiedenen wäßrigen Lösungen von Salzen und Basen studierten, liefern keine entscheidenden Konstitutionsbestimmungen, weil die Untersuchungen nicht vollständig durchgeführt und nur die löslichen Bestandteile, nicht aber die unlöslichen Rückstände analysiert wurden.

Versuche, die vielleicht, wenn in noch größerem Umfang durchgeführt, später einmal eine theoretisch sicherer begründete Systematik der Silicate er-

möglichen werden, hat vor wenigen Jahren Tschermak ausgeführt. Das Prinzip seiner Methode, welche gestattet, die Silicate experimentell als Derivate bestimmter Kieselsäuren zu kennzeichnen, besteht in folgendem:

Man scheidet aus einem Silicat durch Salzsäure die ihm zugrunde liegende Kieselsäure ab, was bei den Salzen der Ortho- und Metakieselsäure ohne Schwierigkeiten in der Kälte vonstatten geht, während bei den Salzen der Polykieselsäuren unter Umständen längeres Erhitzen, jedoch nicht über 70^0 erforderlich ist. Tschermak macht nun die notwendige Annahme, daß bei dieser Temperatur eine weitgehende Veränderung des Silicatmoleküls nicht eintreten kann. Die abgeschiedene und gut ausgewaschene Kieselsäure überläßt man in feuchtem Zustand der langsamen Eintrocknung in einer Glasschale, welche an einem Ort von gleichbleibender Temperatur erfolgen muß. Es verschwindet dann allmählich der Wasserspiegel über dem Hydrat der Kieselsäure. Von diesem Zeitpunkt an wägt man in gleichen Zeitintervallen und erhält durch Auftragen der Gewichte als Ordinate und der durch Längen ausgedrückten Zeit als Abszisse die sogenannte Trocknungskurve. Die in der Figur 3 gezeichnete Kurve entspricht dem Verhalten einer aus Kieselzinkerz erhaltenen Säure an 8 aufeinander folgenden Tagen.

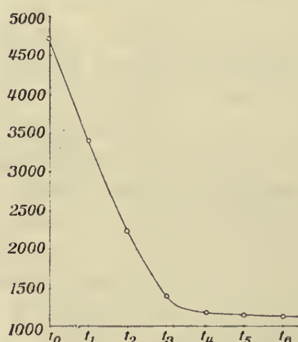


Fig. 3.

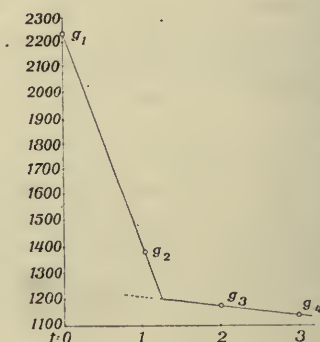


Fig. 4.

Die Gewichte sind in Milligrammen angegeben und die Differenzen in der zweiten Zeile hinzugesetzt:

mg	4703	3407	2227	1381	1171	1136	1116
Δ	1296	1180	846	210	35	20.	

Der plötzliche Abfall der Differenzen von 846 auf 210 zeigt, daß zwischen den Gewichten 1381 und 1171 ein Knickpunkt der Kurve eintritt. An diesem Punkt beginnt das chemisch gebundene Wasser aus dem Hydrat zu entweichen, was man an der von nun an langsamer erfolgenden Gewichtsabnahme erkennt. Die Entwässerungskurve zeigt also einen steilen, die Umwandlungskurve einen flachen Abfall. Die genaue Bestimmung des Knickpunktes als Durchschnittspunkt beider Kurven ist zur Feststellung des chemisch gebundenen Wassers nicht notwendig, eine annähernde Berechnung des Durchschnittspunktes beider Kurven genügt zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der vorliegenden Kieselsäure.

Man benutzt nur zwei Beobachtungen vor und zwei nach dem Knickpunkt. Diese liefern je eine gerade, welche sich nahe dem wahren Knickpunkt schneiden (Fig. 4).

Werden die genannten vier Gewichte mit g_1, g_2, g_3, g_4 bezeichnet, und sind die Differenzen $g_1 - g_2 = a$, $g_2 - g_3 = b$, $g_3 - g_4 = c$, so ist das Gewicht G am Knickpunkt

$$G = g_2 - a \cdot \frac{b - c}{a - c}.$$

Auf diese Weise läßt sich das Gewicht einer Kieselsäure am Knickpunkt berechnen.

Wird ferner der Glühverlust w für ein späteres Stadium, z. B. beim Gewicht g_4 ermittelt, so ist der Glühverlust W beim Knickpunkt $w + G - g_4$ und die prozentische Wassermenge beim Knickpunkt:

$$100 \frac{W}{G} = 100 \cdot \frac{w + G - g_4}{G}.$$

Hat man Orthokieselsäure, so soll die Rechnung die theoretische Menge 37,37 Proz. Wasser ergeben.

Zur bequemen Erkennung, welche Säure im konkreten Fall einem Silicat zugrunde liegt, ohne daß man diese Wägungen ausführt, läßt sich die von Suida angegebene Färbung mit Methylenblau benutzen. Man läßt das reine Präparat nach Überschreitung des Wendepunktes, wenn es schon einigermaßen lufttrocken ist, mit einer Lösung von Methylenblau einen Tag stehen und entfernt das überschüssige Färbmittel durch Wasser. Dann erscheinen die Kieselsäuren, welche relativ wenig Hydroxylgruppen enthalten oder eine höhere Zusammensetzung besitzen, viel blasser gefärbt, z. B. die Metakieselsäure berlinerblau, die Leucitsäure hellblau, während die Orthokieselsäure schwarzblau aussieht.

In der folgenden Übersichtstabelle sind die Ergebnisse der Tschermakschen Untersuchungen nach zunehmendem Gehalt der Säuren an Silicium im Molekül zusammengestellt.

Name der Säuren	Formel	Proz. H_2O	Dichte	Färbung mit Methylenblau	Salze mit Formeln
Metakieselsäure	SiO_3H_2	22,98	1,813	stark berlinerblau	Anorthit $Si_2O_8Al_2Ca$ Olivin $Si_2O_8Mg_4$ Liëvrit $Si_2O_8Fe_3CaO_3H$
Orthokieselsäure	SiO_4H_4	37,37	1,576	schwarzblau	Natrolith $Si_3O_{12}Al_2Na_2H_4$ Dioptas SiO_4CuH_2 Kieselzinkerz $SiO_5Zn_2H_2$, Calamin Skolezit Willemit SiO_4Zn_2 Monticellit SiO_4CaMg
Datolithsäure	$Si_2O_5H_2$	12,98	2,197	hell berlinerblau	Datolith $Si_2O_{10}B_2Ca_2H_2$ Gadolinith $Si_2O_{10}Y_2Be_2Fe$ Euklas $Si_2O_{10}Al_2Be_2H_2$ Homilit $Si_2O_{10}B_2Ca_2Fe$
Leucitsäure Serpentinsäure	$Si_2O_6H_4$ $Si_4O_{12}H_8$	22,98	1,834; 1,809	hell berlinerblau (keine Gallerte wie Metakieselsäure)	Leucit Si_2O_6AlK Serpentin $Si_2O_9Mg_3H_4 = Si_2O_6(MgOH)_3H$ Bowenit u. Antigorit (blättr. Serpentine)

Name der Säuren	Formel	Proz. H_2O	Dichte	Färbung mit Methylenblau	Salze mit Formeln
Albitsäure	$Si_3O_7H_2$	9,04	2,043		Albit Si_3O_8AlNa
Granatsäure	$Si_3O_8H_4$	16,95	1,910	blaß- bis hellblau	Grossular $Si_3O_{12}Al_2Ca_3$ Epidot $Si_3O_{13}Al_3Ca_2H$ Zoisit $Si_3O_{13}Al_3Ca_2H$ Prehnit $Si_3O_{12}Al_2Ca_2H_2$
Pektolithsäure(in isoliert. Zustand unbeständig)	$Si_3O_9H_6$	22,98	1,810; 1,814	tief berlinerblau, blaß berlinerblau	Pektolith $Si_3O_9Ca_2NaH$ Wollastonit $Si_3O_9Ca_3$
Sepiolithsäure isomer mit Pektolithsäure	Si_3O_9H	22,98	1,763	berlinerblau	Meerschaum $Si_3O_{10}Mg_2H_4$
Chrysotylsäure	$Si_4O_{13}H_{10}$	27,16	1,725 (17⁰)	berlinerblau	Chrysotil $Si_4O_{18}Mg_6H_8$ (Serpentinasbest)
Harmotomsäure	$Si_5O_{14}H_8$	19,61		hellblau	Harmotom $Si_5O_{14}H_2O_2Al_2O_2BaH_6 . H_2O$
Heulanditsäure	$Si_6O_{17}H_{10}$	19,91		hell berlinerblau	Heulandit $Si_6O_{17}H_2O_2Al_2O_2CaH_8 . H_2O$

Gegen die Brauchbarkeit der Methode von Tschermak sind jedoch verschiedene Bedenken geäußert worden. So hat Jordis darauf aufmerksam gemacht, daß die Tschermakschen Proben nur angeben, in welcher Zeit der Dampfdruck des Wassers in dem Kieselsäuregel einen bestimmten Betrag erlangt hat. Nun hat aber van Bemmelen eingehend bewiesen und in neueren Arbeiten wieder nachdrücklichst betont, daß der Gehalt eines Gels an Wasser und dessen Dampfdruck je nach der Vorgeschichte des Gels verschieden sind und daß sich der Dampfdruck mit dem Wasserdampfdruck der Umgebung proportional, wenn auch langsam ändere, daß jedenfalls zwischen Konstitution und Dampfdruck kein direkter Zusammenhang nachweisbar sei. Ferner hat Mügge am Beispiel des Natroliths von Brevik gezeigt, daß der Wassergehalt, der aus diesem Mineral abgeschiedenen Kieselsäure sehr große Differenzen anfweist, je nachdem man die Trocknung bei 6^0, $18,5^0$ oder 33^0 ausführt. Mügge schließt deshalb, daß die Brauchbarkeit der Methode von Tschermak erst dann erwiesen wäre, wenn man genau angeben könnte, bei welcher Temperatur der Knickpunkt in der Tschermakschen Kurve zu ermitteln ist. Mügge hält die Untersuchungen Tschermaks für sehr wertvolle, tatsächliche Feststellungen, die ein Mittel zur Unterscheidung von Zuständen geben, deren Deutung aber noch aussteht.

Die Silicatschmelzen. Nach ihrem Verhalten im Schmelzfluß, d. h. bei Temperaturen von etwa 950—1500⁰, lassen sich die Silicate in zwei große Klassen einteilen, zwischen denen allerdings gewisse Übergangsglieder vorhanden sind. Zur ersten Klasse gehören diejenigen Verbindungen, welche einen scharfen Schmelzpunkt und eine relativ geringe Viskosität im Schmelzfluß besitzen und deren Kristallisationsgeschwindigkeit so groß ist, daß sie meist nach erfolgter Schmelzung beim Erstarren wieder kristallisiert erhalten werden. Auch die Schmelzgeschwindigkeit ist bei diesen meist einfach zusammengesetzten Silicaten ziemlich beträchtlich. Zu dieser Klasse gehören die einfachen Silicate des Calciums, Eisens, Magnesiums, die Augite, Hornblenden

und Olivine. Zur zweiten, viel zahlreicheren Gruppe zählen die komplizierteren Silicate, vor allem die Aluminiumdoppelsilicate, wie $RSiO_3 \cdot Al_2SiO_5$, $R_2SiO_3 \cdot Al_2Si_3O_9$ und $R_2Al_2Si_3O_9 \cdot 2SiO_2$, welche im Schmelzfluß wahrscheinlich in hohem Grade in die Komponenten zerfallen. Diese Silicate weisen beim Übergang von der festen in die flüssige Phase ein erhebliches Intervall zwischen dem Beginn des Schmelzens, dem Auftauchen von Partikeln der flüssigen und dem völligen Verschwinden der festen Phase auf, so daß man einen genau bestimmbaren Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem Verhalten der anderen Gruppe kaum finden kann, sondern nur einen oberen und einen unteren Punkt des Schmelzintervalls. Diese Erscheinung hängt mit der Dissoziation dieser Verbindungen bei jenen hohen Temperaturen zusammen; es werden nämlich beim Schmelzen dieser Silicate fast niemals die Ausgangsverbindungen wieder kristallisiert zurückerhalten, sondern es tritt entweder infolge der außerordentlich geringen Kristallisationsgeschwindigkeit und großen Viskosität Glasbildung oder vollständiger Zerfall des komplexen Moleküls ein. So liefert z. B. der Granat $CaAl_2Si_3O_{12}$ beim Schmelzen trotz Impfung mit Granatsplittern nicht das kristallisierte Ausgangsmaterial zurück, sondern er zerfällt in die beiden Verbindungen Ca_2SiO_4 und $CaAl_2Si_2O_8$. Die Zersetzung ist übrigens in hohem Grade abhängig von der Art der Erstarrung, der Dauer der Erhitzung und der Höhe der hierbei erreichten Temperatur, so daß man, da ja nach den Bedingungen sich ganz verschiedene Verbindungen abscheiden können, annehmen muß, daß sich in solchen komplizierten Silicatschmelzen das Dissoziations- oder Ionisationsgleichgewicht im Gegensatz zu den Verbindungen der ersten Klasse außerordentlich langsam einstellt.

Niemals jedoch fallen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bei den Silicaten zusammen; es existiert stets infolge von Unterkühlungserscheinungen, deren Einfluß bei der großen Viskosität der Schmelzen sehr beträchtlich ist, ein mehr oder minder großes Intervall, was für die theoretische Behandlung der Silicatschmelzen nicht immer genügend beachtet worden ist. Die Viskosität beherrscht geradezu nach Doelter die ganzen Erscheinungen der Silicatschmelzen, worauf im einzelnen weiter unten eingegangen wird.

Schmelzpunktsbestimmungen an natürlichen kristallisierten Silicaten haben vor allem Joly, Cussak, Vogt und Doelter ausgeführt, deren Resultate mit Berücksichtigung der Schwierigkeiten solcher Messungen verhältnismäßig gut übereinstimmen. Erheblich höhere Schmelzpunkte fand dagegen Brun. Auch Allen und Day erhielten bei ihren Schmelzpunktsbestimmungen an künstlich hergestellten Plagioklasen viel höhere Werte für die Schmelzpunkte als die früheren Beobachter. Bezüglich der Schmelzbarkeit, welche die wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien zeigen, findet jedoch bei allen Beobachtern eine ziemliche Übereinstimmung statt.

Die verschiedenen Resultate der einzelnen Forscher erklären sich:

1. Durch das verschiedene, ja meist nicht der theoretischen Zusammensetzung genau entsprechende Material. Es ist aber bekannt, daß geringe Verunreinigungen, wie sie sich in den meisten natürlichen Mineralien finden, auf den Schmelzpunkt von recht erheblichem Einfluß sein können, wie z. B. Doelter ausführlich in der Olivin-, Granat-, Glimmer-, Amphibol- und Feldspatgruppe gezeigt hat. Es tritt je nach der Natur des als Verunreinigung vorhandenen Elements und nach der Natur des einzelnen Silicats bald eine Erhöhung und bald eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf.

2. Durch die verschiedenen, von den einzelnen Beobachtern benutzten Bestimmungsmethoden des Schmelzpunktes und die unterschiedliche Unsicherheit bezüglich der Temperaturbestimmung bei jeder einzelnen Methode. Auch die physikalische Beschaffenheit des Materials, ob groß oder klein kristallisiert oder pulverförmig, die Art und die Schnelligkeit des Erhitzens können zum Teil recht erhebliche Differenzen hervorrufen.

3. Durch die verschiedene Definition des Schmelzpunktes selbst. Manche Autoren nehmen als Schmelzpunkt diejenige Temperatur an, bei welcher alles verflüssigt ist, während Doelter den Beginn des Schmelzens, d. h. den Übergangspunkt der kristallisierten in die amorphe isotrope Phase als den wahren Schmelzpunkt betrachtet und durch die optische Beobachtung der amorphen Phase bei steigender Temperatur zu der Annahme eines oft recht großen Schmelzintervalls geführt wird; denn der Punkt vollständiger Verflüssigung liegt z. B. bei den Feldspaten um 100—150° höher als der Beginn des Schmelzens. Als genaueste Methode zur Bestimmung des wahren Schmelzpunktes ist nach Doelter die optische anzusehen, bei welcher er sich des von ihm konstruierten Kristallisationsmikroskops für hohe Temperaturen bedient. Das Kristallisationsmikroskop gestattet sowohl eine genaue Temperaturmessung auf elektrischem Wege, wie auch bei der Untersuchung gemischter Silicatschmelzen die Reihenfolge und Menge der Ausscheidungen, wie das Wachstum der einzelnen Kristalle und die Kristallisationsgeschwindigkeit zu messen.

Als Beispiel hierfür seien die Messungen Doelters am Oligoklas von Bakersville angeführt, wobei der Beginn des Schmelzens als Nullpunkt der Zeitmessung angenommen wurde (vgl. auch Fig. 5).

t	Temperatur	Beobachtung
0′	1170°	Beginn des randlichen Schmelzens, kaum merkliche Umwandlung an den Rändern.
10′	1175°	Fortsetzung der randlichen Veränderung.
15′	1185°	Deutliche allgemeine Veränderung an den Rändern.
20′	1195°	Zusammenfließen.
25′	1200°	″
28′	1205°	Einige ganz flüssige Teile treten auf.
30′	1210°	Trennung früher vereinigter Teile. Vieles ist schon flüssig.
35′	1220°	
40′	1225°	Der größte Teil ganz flüssig.
45′	1228°	Die Schmelze wird dünnflüssiger und durchsichtig.
50′	1235°	Die meisten Teile durchsichtig und schon flüssiger.
55′	1240°	Feste Teile sind nicht mehr vorhanden.
60′	1250°	Alles ziemlich flüssig und weniger viskos.

Demnach würde der Beginn des Schmelzens bei 1170° eintreten, bei 1200° wäre ungefähr gleichviel Flüssiges und Festes vorhanden und bei 1240° ist alles flüssig geworden. Es liegt also ein Schmelzintervall von etwa 70° vor. Auch die anderen Plagioklase haben, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zeigen ein Schmelzintervall. Definiert man den Schmelzpunkt als einen solchen, bei dem beide Phasen auch gleichmäßig vorhanden sind, so kann man die in der Fig. 6 erhaltenen „mittleren Schmelzpunkte" (punktierte Linie) annehmen.

Die untere Kurve gibt den Beginn des Schmelzens, die obere das Stadium des vollständigen Verschwindens der kristallisierten Phase und die mittlere den „mittleren Schmelzpunkt" an.

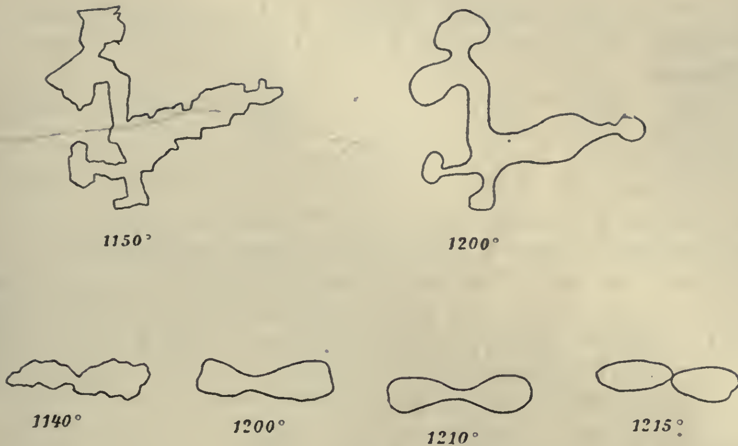


Fig. 5.

Viel höhere Schmelzpunkte als Doelter fanden, wie schon erwähnt, Day und Allen, welche ihr Material künstlich durch Zusammenschmelzen der Komponenten in dem für die Feldspatbildung erforderlichen molekularen Verhältnis erhielten.

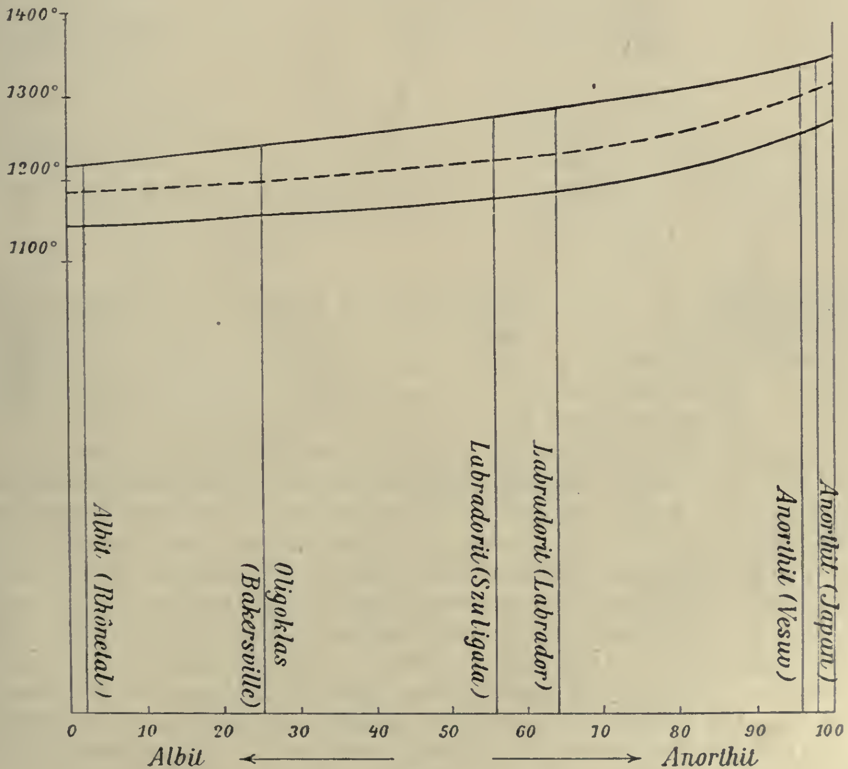


Fig. 6.

	An	Ab_1An_5	Ab_1An_2	Ab_1An_1	Ab_2An_1	Ab_3An_1	Ab
Schmelzpunkt:	1532°	1500°	1463°	1419°	1367°	1340°	—
Spez. Gewicht der Kristalle:	2,764	2,734	2,710	2,680	2,660	2,649	2,6
Spez. Gewicht der Gläser:	2,700	2,648	2,590	2,533	2,468	2,458	2,382

An bedeutet Anorthit, Ab Albit. Die Gemische beziehen sich auf verschiedene Gemenge beider Silicate in molekularen Verhältnissen.

Sieht man von der abweichenden, thermischen Bestimmungsmethode des Schmelzpunktes ab, welche nach Doelter niemals genaue Resultate, besonders bei den zur zweiten Klasse gehörigen Silicaten, liefern kann, so bleibt zur Erklärung dieser Differenzen die Möglichkeit von Dimorphismus zwischen natürlichen und künstlichen Feldspaten offen.

Die verschiedene Viskosität der Silicatschmelzen beeinflußt auch in hohem Grade die Ausscheidungsfolge einzelner Individuen aus komplizierten Schmelzen. Eine Methode zur annähernden Bestimmung der Viskosität hat Doelter an-

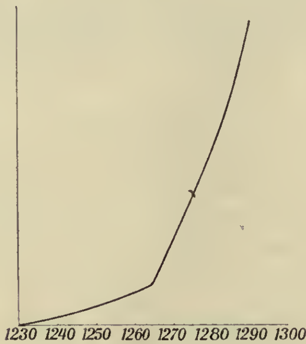


Fig. 7. Diopsid.

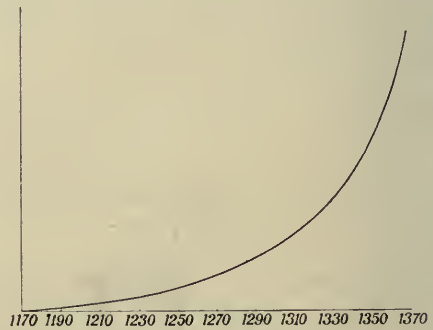


Fig. 8. Orthoklas.

gegeben, indem er die Tiefe bestimmte, mit welcher ein Platinstift bei verschiedenen Temperaturen in eine Schmelze eindrang. So wurden die Viskositätskurven für Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Akmit und Diopsid einerseits und für Labradorit, Anorthit, Leucit, Eläolith und Orthoklas andererseits ermittelt. Bei den Silicaten der ersten Klasse ergab sich, wie aus der Kurve des Diopsids (Fig. 7) hervorgeht, ein scharfer Knickpunkt, der bei den Silicaten der zweiten Klasse (vgl. die Viskositätskurve des Orthoklases (Fig. 8)) fehlt.

Aus diesen Kurven ergibt sich, daß der Schmelzpunkt, als Umwandlungspunkt der kristallisierten in die isotrope Phase definiert, nicht unbedingt mit dem Verflüssigungspunkt zusammenfällt. Dieser kann vielmehr um 100° und mehr über dem Umwandlungspunkt liegen. Der Verflüssigungspunkt ist überhaupt kein für ein Gleichgewichtsverhältnis besonders ausgezeichneter Punkt und in vielen Fällen beobachtet man nicht ein plötzliches Flüssigwerden, sondern eine allmähliche Abnahme der inneren Reibung. Bei den Silicaten der ersten Klasse fallen dagegen Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt nahezu zusammen, das Umwandlungs- oder Schmelzintervall beträgt meist nur 20—30°.

Die gleichen Unterschiede wie in den Viskositätskurven zeigen die zwei verschiedenen Klassen der Silicate auch in bezug auf die Abscheidungsart bei schneller und langsamer Abkühlung. Die der ersten Klasse besitzen eine große Kristallisationsgeschwindigkeit und können zum Teil überhaupt nur kristallisiert erhalten werden. Die meisten Silicate, aber unter ihnen auch der größte Teil der Verbindungen der ersten Klasse, werden bei schneller Abkühlung in glasiger Form erhalten. Orthoklas, Albit und Quarz, jene extremsten Glieder der zweiten Gruppe mit minimaler Kristallisationsgeschwindigkeit können überhaupt nur bei Gegenwart von kristallisationsfördernden Medien, welche die Viskosität der Schmelze vermindern wie Wolframate, Molybdate usw. kristallisiert erhalten werden.

Eine Übersicht über diese Verhältnisse ergibt die folgende Tabelle, bei der die einzelnen Silicate 100—200° über den Schmelzpunkt erhitzt und dann einer schnellen oder langsamen Abkühlung unterworfen wurden.

Übersicht des Kristallisationsvermögens einiger Silicate.

	Abkühlung während einer Minute	Abkühlung während 5 Minuten	Abkühlung während 3 Stunden
Spinell (künstlich	fast ganz kristallin	ganz kristallin	ganz kristallin
Magnetit (Mulatto)		„ „	„ „
Olivin (Söndmöre)	halb kristallin	„ „	„ „
Bronzit (Kraubath)	„ „	70 bis 80 Proz. kristallin	„ „
Hedenbergit (Elba)	glasig	70 Proz. kristallin	„ „
Augit (Monti Rossi)	„ „	65 bis 70 Proz. kristallin	„ „
Augit (Arendal)	„	65 Proz. kristallin	„ „
Anorthit	„ „	40 bis 45 Proz. kristallin	„ „
Labradorit (Kiew)	„ „	40 bis 45 Proz. kristallin	„ „
Leucit (Vesuv)	„ „	30 bis 35 Proz. kristallin	„ „
Nephelin (Miasc)	„ „	30 bis 35 Proz. kristallin	„ „
Diopsid (Ala)	„	glasig	kristallin mit Glasspuren
Akmit (Eger)	„	„	meistens zersetzt
Albit (Pfitsch)	„	„	glasig
Orthoklas (Arendal)	„	„	„
Quarz	„	„	„

Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsvermögen und der chemischen Zusammensetzung existiert übrigens nicht.

Das Kristallisationsvermögen der Mineralien steht auch in gewisser Beziehung zu ihrer Ausscheidungsfolge in Gesteinen und künstlichen Silicatschmelzen. Hierüber hat Rosenbusch eine allerdings nur mit Ausnahmen gültige Regel aufgestellt, nach welcher die Ausscheidungen mit abnehmender Basizität erfolgen, und die relativen Mengen der in Silicatmagmen vorhandenen Verbindungen nur insofern die Reihenfolge beeinflußt, daß im allgemeinen die in geringer Menge vorhandenen Verbindungen früher auskristallisieren. Nach Rosenbuschs Regel scheiden sich zuerst die Oxyde und Sulfide, hierauf die Phosphate, Silicotitanate, die Ortho- und Metasilicate, endlich die Feldspate und der Quarz aus. Nach Vogts umfangreichen

Studien über verschiedene Schlackenmineralien ist vor allem das Mengenverhältnis der Komponenten und die eutektische Mischung für die Ausscheidung maßgebend. Diese Anwendung der eutektischen Regel ist aber auf die Ausscheidung der Silicate nur dann gestattet, wenn die Komponenten annähernd gleiches Kristallisationsvermögen besitzen und daher die Unterkühlungserscheinungen keine wesentliche Rolle spielen können.

Vogt hat auch versucht, die Theorie der verdünnten Lösungen auf die Silicatschmelzen zur Berechnung des Molekulargewichts anzuwenden; er berechnete nach der Formel von van't Hoff

$$\Delta = \frac{0{,}0198 \cdot T^2}{q},$$

in der q die Schmelzwärme von 1 g und T den Schmelzpunkt des Lösungsmittels bedeutet, das Molekulargewicht und kam zu dem Resultat, daß in den Silicatschmelzen die einfachen Verbindungen wie Diopsid, Olivin und Monticellit die der einfachen Formel entsprechenden Molekulargewichte $CaMgSi_2O_6$, Mg_2SiO_4, $CaAl_2Si_2O_8$ usw. besäßen. Demgegenüber hat Doelter vor allem darauf aufmerksam gemacht, daß zurzeit weder die Werte von q für die einzelnen Silicate bekannt seien, noch die Bestimmung von T genügende Schärfe besitzen, wodurch Fehler von 20—30° leicht verursacht werden können. Auch die Untersuchungen von Vučnik, Reitter und Freis haben erwiesen, daß die nach der Formel

$$t = \frac{m}{M} \cdot \frac{0{,}002\,T^2}{q}$$

berechnete Schmelzpunktserniedrigung in den meisten Fällen nicht mit der gefundenen übereinstimmt, ferner ist bei der Übertragung der van't Hoffschen Formel auf die Silicatschmelzlösungen die kaum zutreffende Annahme gemacht worden, daß Silicatschmelzen wirklich verdünnte Lösungen seien.

Auch über den Ionisationsgrad der Silicate in der Schmelze weiß man bisher nur wenig, da genügend zahlreiche und zu eindeutigen Ergebnissen führende Leitfähigkeitsbestimmungen bis jetzt noch nicht vorhanden sind.

Die spezifische Leitfähigkeit folgender Silicate im Schmelzfluß ist nämlich erst unlängst von Doelter bestimmt worden: Augit, Hornblende, Orthoklas (Kristalle und Glas) und Labradorit. Obwohl die Werte von Doelter selbst noch als provisorische bezeichnet werden, seien dieselben hier wiedergegeben.

Augit		Hornblende		Labradorit	
Temp.	Spez. Leitfähigkeit	Temp.	Spez. Leitfähigkeit	Temp.	Spez. Leitfähigkeit
1115°	0,000122	1125°	0,000662	1250°	0,000253
1160	0,0001985	1165	0,00404	1280	0,000571
1180	0,000771	1180	0,00863	1300	0,000926
1200	0,00099	1200	0,00990	1310	0,001599
1220	0,00107	1210	0,0100	1315	0,003472
1230	0,0043			1320	0,004044
1240	0,02001			1340	0,005914
1250	0,0437			1350	0,009404
				1380	0,02341

Orthoklas		Orthoklasglas	
T	Spez. Leitfähigkeit	T	Spez. Leitfähigkeit
1060°	0,00001800	320°	0,000024666
1070	0,00001928	650	0,005555
1100	0,0000537	800	0,009141
1140	0,000408	850	0,03171
1180	0,00144	950	0,06521
1200	0,00411	1080	0,01182
1220	0,00868	1100	0,01481
1240	0,01465	1160	0,02121
1260	0,02182	1200	0,023112
1300	0,02962	1240	0,024967
1320	0,03133	1300	0,029729

Die Leitfähigkeit der Silicate hängt, wie obige Tabelle zeigt, vorwiegend von der Temperatur ab. Bei genügender Temperatursteigerung werden Sili-

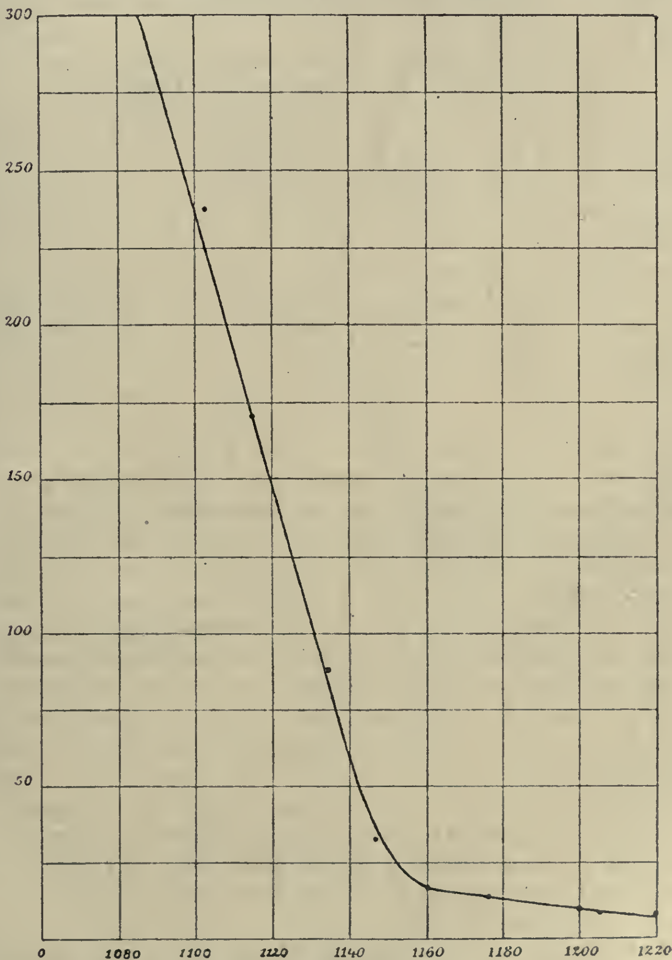


Fig. 9.

cate, die im festen Zustande viele Tausende Ohm Widerstand zeigen, fast ebenso leitend wie verdünnte Salzlösungen. Ein Vergleich der Silicate untereinander ergibt, daß der Widerstand bei hohen, allerdings sehr verschiedenen Temperaturen ziemlich klein und für alle nahezu gleich wird (vgl. besonders Orthoklas und Orthoklasglas, wo erst bei 1300° das Leitvermögen beider Substanzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich wird).

Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Temperatursteigerung kann abhängen

1. von der Erhöhung des Dissoziationsgrades,

2. von der Erhöhung der Ionenbeweglichkeit, d. h. von der Bewegungsgeschwindigkeit.

Bisher liegt für Silicate keine sichere Methode vor, um den Einfluß beider Faktoren festzustellen.

Die Silicate mit scharfen und mit unscharfen Schmelzpunkten unterscheiden sich auch bezüglich des Verlaufs der Leitfähigkeitskurve. Wo ein scharfer Schmelzpunkt vorhanden ist, wie beim Augit und der Hornblende, ändert sich das Leitvermögen beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand plötzlich (vgl. auch Fig. 9). Die Widerstandskurve zeigt demnach

Widerstandkurve des Orthoklases.
I mit Antennen, II mit vertikalen Elektroden.

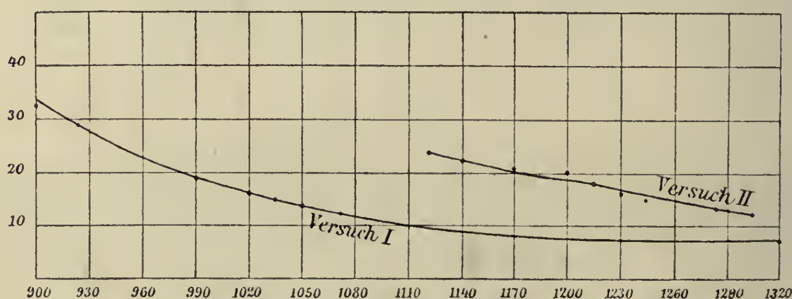


Fig. 10.

einen Knick. Bei den Silicaten mit unscharfem Schmelzpunkt, wie Orthoklas, ändert sich dagegen das Leitvermögen ganz allmählich (Fig. 10).

Wo ein Silicat unterhalb des Schmelzpunktes rasch kristallinisch erstarrt, nimmt demnach die Leitfähigkeit stark ab, da die Ionen im kristallinischen Zustand weit weniger beweglich sind, als im amorphen, während bei Silicaten, wie Orthoklas, die leicht glasig erstarren, die Beweglichkeit der Ionen auch in dem erstarrten Glas unter dem Schmelzpunkt annähernd dieselbe ist, wie in der flüssigen Schmelze. Die Viskosität hat hier keinen Einfluß und so erkennt man auch aus den Leitfähigkeitsmessungen bei Schmelzen und Gläsern, daß prinzipielle Unterschiede zwischen flüssigen Schmelzen und Gläsern nicht vorhanden sind.

Neuerdings ist es übrigens Doelter gelungen, durch Messung des Polarisationsstromes, der bei der Leitfähigkeitsmessung fester Silicate wie Adular, Glimmer, Diopsid, sowie Quarz und Quarzglas (s. S. 374) auftrat, nachzuweisen, daß bereits mehrere 100° unterhalb des Schmelzpunkts die Silicate auch im festen Zustand elektrolytisch leiten.

Die Anwendung der eutektischen Lehre auf die Silicatschmelzen nach Vogt ist nicht statthaft, denn die Verhältnisse bei den Silicat-

gemengen sind durchaus von denen bei Legierungen verschieden. Hierdurch erscheint auch der sonst recht plausiblen Auffassung Mendelejeffs, der die Silicate mit den Legierungen vergleicht, die theoretische Grundlage entzogen. Die eutektische Mischung scheidet sich nicht, wie es nach der Theorie sein müßte, homogen am Kristallisationsendpunkt ab. Es ist ferner auch nicht statthaft, die Schmelzpunkterniedrigung aus der Temperatur der letzten Ausscheidung und mit ihrer Hilfe das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu berechnen, da die Erstarrungserniedrigung unter Umständen sehr erheblich durch Unterkühlungserscheinungen beeinflußt werden kann. Doelter hat auch einige eutektische Mischungen mit Hilfe des Kristallisationsmikroskops untersucht und zwar solche von Augit-Olivin, Fayalit-Magnetit, Olivin-Magnetit, Anorthit-Olivin, konnte jedoch keine eutektische Struktur der sich abscheidenden Kristalle bemerken und fand, daß die Abscheidung der Komponenten teils getrennt, teils zu gleicher Zeit erfolgt. Aus einer nach Vogt berechneten eutektischen Mischung von Olivin und Magnetit im Verhältnis von 80:20 schieden sich in einem Intervall von 40—50^0 ab: zuerst Magnetit allein, hierauf Magnetit mit wenig Olivin, Olivin mit wenig Magnetit, Olivin und zum Schluß wiederum Magnetit. Es tritt trotz des geringen Schmelzintervalls nur teilweise das ein, was man bei einer eutektischen Mischung voraussetzt, und eine Eutektstruktur bildet sich überhaupt nicht.

Der Prozeß der Ausscheidung der Silicate aus den Schmelzmagmen, der auch für die Geologie ein außerordentliches Interesse besitzt, wird von verschiedenen Faktoren, vor allem von der Viskosität und der Kristallisationsgeschwindigkeit hervorragend beeinflußt; es treten ferner zahlreiche labile Gleichgewichte auf, welche die theoretische Behandlung solcher Gemische, wie sie Roozeboom und Meyerhoffer gegeben haben, ungemein erschweren. Jedenfalls erscheint es noch verfrüht, ohne auf diese Schwierigkeiten Rücksicht zu nehmen, wie es Vogt zum Teil in seinen „Silicatschmelzen" getan hat, die Theorie der Lösungen und des Eutektikums direkt auf die Silicatschmelzen zu übertragen. —

(Alles in allem muß man wohl die Silicate als Verbindungen des schwach sauren Oxyds SiO_2 mit mehr oder weniger schwach basischen Oxyden betrachten, die folgendermaßen charakterisiert sind:

1. Sie werden durch sehr geringe Affinitätskräfte zusammengehalten. Ein Kennzeichen hierfür ist nach Abegg die große Variabilität der Formeltypen, die all solchen Fällen charakteristisch ist.

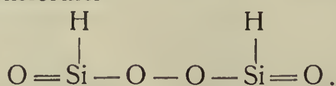
2. Die chemischen Gleichgewichte sind stark von der Temperatur abhängig und stellen sich selbst bei hohen Temperaturen recht träge ein, so daß die erstarrenden Schmelzen je nach ihrer Vorgeschichte mehr oder weniger der freien Komponenten neben verschiedenen Verbindungsindividuen enthalten können.

3. Die resultierenden chemischen Individuen sind bisher nur durch Kristallform charakterisiert und dadurch ist die Möglichkeit mannigfacher fester Lösungen noch offen.

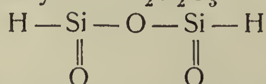
Eine rationelle Konstitutionsbestimmung erscheint beim heutigen Stand unserer theoretischen Kenntnisse ausgeschlossen, so daß die rein formale Klassifikation nach dem Sauerstoffverhältnis der Oxyde zu SiO_2 in der Verbindung vorderhand als die einzige willkürfreie erscheint (R. Abegg)).

Siliciumoxyhydride. Allgemeines. Die zuerst von Buff, Wöhler und Geuther untersuchten merkwürdigen Verbindungen des Siliciums mit

Wasserstoff und Sauerstoff, welche übereinstimmend durch Wasser schnell zersetzt werden und sich durch ein starkes Reduktionsvermögen auszeichnen, sind häufig als ungesättigte Derivate des Siliciums analog ungesättigten Kohlenstoffverbindungen aufgefaßt worden. Aus dem Verhalten und der Bildung des verhältnismäßig am besten untersuchten Silicoameisensäureanhydrids hat man geschlossen, daß die H-Atome unter der Annahme, daß diese Verbindung sich vom vierwertigen Silicium ableitet, direkt an das Silicium gebunden sind und nicht wie in den Polykieselsäuren durch Vermittlung von Sauerstoff. Macht man aber diese Annahme, so darf man die Silicooxalsäure auch nicht als vollständiges Analogon der Oxalsäure auffassen, sondern nur eine Bindung der Sauerstoffatome untereinander annehmen, und gelangt dann zu folgender Konstitutionsformel

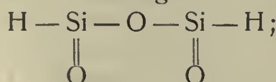


Diese Formel erklärt die Neigung der Silicooxalsäure zum leichten Zerfall, ihre Beziehung zum Silicoameisensäureanhydrid und ihre mangelnde Fähigkeit zur Salzbildung. Entsprechend ergibt sich die Konstitution der Silicoameisensäure bezw. ihres Anhydrids $H_2Si_2O_3$



Über die Konstitution der anderen Oxyhydride lassen sich kaum Vermutungen aufstellen, da zum Teil sogar ihre chemische Zusammensetzung unsicher ist.

Silicoameisensäureanhydrid, $H_2Si_2O_3$. Durch Einleiten des bei der Darstellung von Silicochloroform entstehenden, nicht verdichteten Gasgemenges, welches außer Silicochloroform Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und Salzsäuregas enthält, in Eiswasser, erhielten zuerst Buff und Wöhler eine Ausscheidung eines weißen voluminösen Körpers, dessen vollständige Analyse erst Friedel und Ladenburg ausführten. Sie destillierten reines Silicochloroform in Wasser von 0^0, filtrierten, wuschen den ausgefallenen Niederschlag möglichst schnell mit Eiswasser und trockneten im Vakuum über Schwefelsäure. Schließlich erhitzten sie die getrocknete Verbindung auf 150^0. Nach dieser Methode erhielt auch Gattermann das Silicoameisensäureanhydrid. Die Bildungsweise entspricht vollständig der Entstehung der Ameisensäure aus Chloroform, nur spaltet die im freien Zustand nicht existenzfähige Silicoameisensäure Wasser ab und geht hierbei in ihr Anhydrid über. Die Neigung zur Bildung von freien Orthosäuren ist demnach beim Silicium noch viel geringer als beim Kohlenstoff. Allerdings kennt man Ester der Orthosilicoameisensäure, welche bei der Einwirkung von Silicochloroform auf Alkohole entstehen. Die Silicoameisensäure bezw. ihr Anhydrid ist zur Salzbildung nicht befähigt, ihre wahrscheinliche Konstitution ergibt sich demnach mit Berücksichtigung des oben Angeführten als



möglicherweise ist jedoch das Silicoameisensäureanhydrid als ein Polymeres der Formel $(H_2Si_2O_3)_n$ anzusehen, wenn man berücksichtigt, daß in der Kohlenstoffchemie der Unterschied in dem physikalischen Verhalten der Haloide

besonders bezüglich der Siedepunkte und der Carbonsäuren nicht sehr beträchtlich ist, während beim Silicium die Sauerstoffverbindungen und die Halogenverbindungen außerordentliche Differenzen zeigen, was auf Polymerisation der Sauerstoffverbindungen deutet.

Physikalische Konstanten des Siliciumameisensäureanhydrids sind nicht bekannt; in chemischer Hinsicht ist vor allem die relative Beständigkeit beim Erhitzen zu erwähnen. Man kann es bis 300° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Wasser und SiH_4; als Rückstand bleibt Siliciumdioxyd zurück, das durch gleichzeitig gebildetes Silicium braun gefärbt erscheint. Erhitzt man es an der Luft auf hohe Temperatur, so tritt Entzündung ein, wobei die Masse mit phosphoreszierendem Lichte verglimmt. Im Sauerstoffstrom erfolgt die Verbrennung unter glänzender Lichterscheinung. Bemerkenswert ist auch die Beständigkeit gegen Salpetersäure und andere Mineralsäuren mit Ausnahme von Flußsäure, welche unter Wasserstoffentwicklung löst. Leicht erfolgt dagegen der Angriff wäßriger, alkalisch reagierender Lösungen, ebenfalls unter Entwicklung von Wasserstoff. Auf wäßrige Lösungen wirkt Silicoameisensäureanhydrid stark reduzierend. Es scheidet aus schwefliger Säure Schwefel, aus seleniger und telluriger Säure Selen und Tellur, aus Quecksilberchlorid unlösliches Chlorür oder in größerer Menge metallisches Quecksilber aus. Permanganat wird entfärbt, Gold, Platin-, Silbersalze werden zu den Metallen reduziert; dagegen werden Chromsäure- und Indigolösungen nicht verändert.

Silicooxalsäure, $H_2Si_2O_4$. Die der Oxalsäure in ihrer empirischen Zusammensetzung entsprechende Silicooxalsäure entsteht bei der Einwirkung von Siliciumhexachlorid, -bromid oder -jodid auf Eiswasser, sowie bei der Einwirkung von Siliciumhexajodid auf absoluten Weingeist, wobei in der Wärme Jodäthyl und Wasser abdestillieren. Neuerdings stellten Gattermann und Weinlig die Verbindung dar, indem sie Siliciumhexachlorid Si_2Cl_6 längere Zeit an der Luft in einer mit Eis gekühlten Platinschale stehen ließen. Infolge der Einwirkung des Wasserdampfes der Luft entstand eine weiße feste, jedoch stark salzsäurehaltige Masse, welche durch Zerreiben und Behandeln mit kaltem Wasser schließlich nach dem Trocknen im Vakuum einen Reinheitsgehalt von 96—97 Proz. aufwies.

Die Silicooxalsäure ist ziemlich explosiv. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt unter Funkensprühen lebhafte Verpuffung ein. Erhitzt man größere Mengen in einem Reagenzrohr, so erfolgt der Zerfall unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. Schon beim Reiben der Substanz mit einem harten Gegenstand kann lebhafte Verpuffung unter Feuererscheinung eintreten. In wäßrigen Alkalihydroxydlösungen löst sich die Silicooxalsäure, ohne selbst Salze zu bilden, unter Entwicklung von Wasserstoff. Sie reduziert Übermangansäure rasch, Chromsäure langsam, selenige Säure und Goldchlorid nicht in der Kälte. Konzentrierte Salpetersäure, nicht aber Salz- und Schwefelsäure werden nach Troost und Hautefeuille von der Silicooxalsäure adsorbiert.

Silicomesoxalsäure, $H_4Si_3O_6$. Diese Verbindung entsteht analog der Silicooxalsäure bei der Einwirkung des Wasserdampfes und der Luft auf Siliciumoctochlorid Si_3Cl_8 unter starker Eiskühlung, ist ebenfalls im Wasser unlöslich und sehr leicht zersetzlich. Schon die Berührung mit einem Tuch kann den Zerfall unter Funkensprühen hervorrufen. In Alkalilaugen löst sie

sich unter Wasserstoffentwicklung. Die Lösungen besitzen ebenfalls reduzierende Eigenschaften.

Wahrscheinlich in naher Beziehung zum Silicoameisensäureanhydrid stehen die drei folgenden, einer erneuten Untersuchung sehr bedürftigen Verbindungen, das Siliciumoxyd von Geuther, das Silicon und das Leucon.

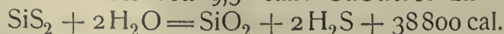
Geuthers Oxyd wird bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Siliciummagnesium unter guter Kühlung bei Luftabschluß erhalten, wobei die Temperatur nicht über 0^0 steigen darf. Der weiße Rückstand besitzt mikrokristallinische Struktur und muß im Vakuum getrocknet werden. Er ist gegen Temperaturerhöhungen und gegen Säuren sehr widerstandsfähig, löst sich dagegen leicht in alkalischen Laugen unter Wasserstoffentwicklung. Dieses Verhalten führte Graham-Otto dazu, die Verbindung als identisch mit Silicoameisensäureanhydrid anzusehen, während Winkler die Identität bestreitet.

Silicon und Leucon entstehen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Calciumsilicid. Die erstere Verbindung bildet lebhaft orangegelbe durchscheinende Blättchen, welche im Dunkeln auch bei Gegenwart von Wasser unverändert haltbar sind; dagegen entsteht unter dem Einfluß des Lichtes aus dem Silicon unter Wasserstoffentwicklung das weißgefärbte Leucon. In ihrem chemischen Charakter schließen sich diese beiden Verbindungen, deren genaue Zusammensetzung noch unsicher ist, den übrigen Oxyhydriden des Siliciums an.

Schwefelverbindungen. Silicium und Schwefel vereinigen sich zu zwei Verbindungen, welche sich vom vier- und zweiwertigen Silicium ableiten, ferner existiert noch ein Oxysulfid SiOS und eine wasserstoffhaltige Verbindung, die chemisch gewisse Ähnlichkeit mit den Oxyhydriden aufweist und von ihrem Entdecker Wöhler als Sulfosilicon bezeichnet wurde. Die Formel dieser Verbindung kann zurzeit jedoch noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Zu den Schwefelverbindungen des Siliciums gehören ferner das Siliciumchlorohydrosulfid $SiCl_3SH$ und Chlorosulfid $SiCl_2S$, Sulfobromid $SiBr_2S$, sowie der Silicosulfoharnstoff.

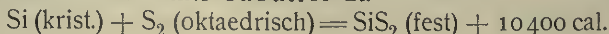
Siliciumdisulfid, SiS_2. Am besten bekannt ist das normale Sulfid SiS_2, welches am bequemsten durch Zusammenschmelzen von reinem amorphen reaktionsfähigen Silicium mit der dreifachen Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel bis zur Rotglut erhalten werden kann. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt bei vermindertem Druck (Hempel und von Haasy). Auch durch trockene Destillation des Sulfochlorids $SiCl_2S$ entsteht das Disulfid. Die älteren Darstellungsmethoden von Frémy, Pierre und Sabatier dürften zur Darstellung des reinen Sulfids kaum geeignet sein.

Das sublimierte reine Sulfid bildet farblose seideglänzende Nadeln, welche bei hoher Temperatur verdampfen und sich in indifferenten Gasströmen unzersetzt sublimieren lassen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es langsam zu SiO_2 und SO_2, während es in trockener Luft unverändert längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur haltbar ist. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas und Kieselsäure. Die Zersetzungswärme von SiS_2 mit Wasser von $9{,}5^0$ fand Sabatier zu



$$SiS_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2S + 38800 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme bestimmte Sabatier zu



$$Si \text{ (krist.)} + S_2 \text{ (oktaedrisch)} = SiS_2 \text{ (fest)} + 10400 \text{ cal.}$$

Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob diese Zahlen Bedeutung beanspruchen können, da nach der kritischen Arbeit von Hempel und v. Haasy die Bildung von SiS_2 nach dem von Sabatier angewandten Verfahren nicht quantitativ verläuft. Siliciumdisulfid besitzt auch saure Eigenschaften, es kann als Anhydrid der Sulfokieselsäure betrachtet werden, deren Salze allerdings bisher wenig studiert worden sind, die jedoch nach Hempel und v. Haasy den Bestandteil mancher Schlacken bilden.

Siliciummonosulfid, SiS, soll nach Colson beim Überleiten von Schwefeldampf über Silicium, welches in einer Porzellanröhre zur hellsten Weißglut erhitzt wird, neben normalem Sulfid SiS_2 und Siliciumoxysulfid SiOS entstehen. Es steht dahin, ob das leicht flüchtige gelbe Produkt als eine chemisch einheitliche Verbindung aufzufassen ist. In seinem chemischen Verhalten gleicht es fast vollständig dem Disulfid, nur löst es sich in verdünnten Alkalihydroxydlösungen in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung.

Siliciumoxysulfid, SiOS, eine gelbliche, bisher ebenfalls wohl kaum rein erhaltene Verbindung, zeigt als ein Derivat des vierwertigen Siliciums diese Gasentwicklung nicht; es löst sich unzersetzt in alkalischen Laugen auf.

Siliciumchlorosulfid, $SiCl_2S$, wurde zuerst von Besson bei der Einwirkung von Schwefelchlorürdampf bei Rotglut auf kristallisiertes Silicium neben Siliciumdisulfid und $SiCl_4$, sowie durch Umsetzung des Siliciumdisulfids im Chlorstrom bei lebhafter Rotglut erhalten. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt aus Tetrachlorkohlenstoff um und sublimiert es bei 100° im trocknen Luftstrom, wobei das Sulfochlorid in Form farbloser langer Nadeln übergeht. Ein anscheinend mit der Bessonschen Verbindung identisches Chlorid wurde von Blix und Wirbelauer bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas und $SiCl_4$-Dampf während mehrerer Tage bei schwacher Rotglut erhalten. Bei dieser Reaktion entsteht zuerst das im folgenden beschriebene Chlorohydrosulfid $SiCl_3SH$, welches bei andauernder Einwirkung von H_2S in das Disulfochlorid übergeht. $SiCl_2S$ kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in großen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 75° nach Blix und Wirbelauer, 74° nach Besson. Den Siedepunkt bestimmten die erstgenannten Forscher zu 92° bei einem Druck von 22,5 mm Quecksilber. An der Luft, besonders an feuchter, zersetzt sich die Verbindung leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Destilliert man das Chlorid bei gewöhnlichem Druck, so tritt Zerfall in $SiCl_4$ und S_2Cl_2 ein. Mit Wasser reagiert es stürmisch unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwicklung von HCl und H_2S.

Siliciumchlorohydrosulfid, $SiCl_3SH$. Die von ihrem Entdecker Pierre als Chlorosulfid des Siliciums bezeichnete, jedoch nach späteren Untersuchungen als wasserstoffhaltig erkannte Verbindung entsteht beim Durchleiten von $SiCl_4$-Dampf und H_2S durch ein glühendes Porzellanrohr. Von dem überschüssigen unveränderten $SiCl_4$ wird das Chlorohydrosulfid durch wiederholte fraktionierte Destillation der in einer Kältemischung verdichteten Gase getrennt.

Farblose, widrig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,43 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 96°. Die Dampfdichte fanden Friedel und Ladenburg zwischen 155—161° zu 5,74 und 5,24—5,32, während sie theoretisch 5,83 ist.

Wasser zersetzt die Verbindungen sogleich unter Abscheidung von Kieselsäure, etwas Schwefel und Entwicklung von HCl und H_2S. Salpetersäure fällt ohne Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel aus. Bei der Einwirkung von Brom entsteht HBr und Siliciumchlorobromid $SiCl_3Br$. Der Wasserstoff

der SH-Gruppe ist durch Natrium nicht ersetzbar, was für den sehr schwach sauren Charakter dieser Gruppe im Chlorhydrosulfid spricht. Die Konstitutionsformel ergibt sich besonders aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkohol, wobei unter Ersatz von drei Chloratomen gegen OC_2H_5 die Verbindung $Si(OC_2H_5)_3SH$ entsteht.

Siliciumsulfobromid, $SiBr_2S$. Während Siliciumtetrabromid und Schwefelwasserstoffgas in reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur nicht miteinander reagieren, tritt bei 150^0 eine stürmische Reaktion unter HBr-Entwicklung ein, falls man dem Gemisch ein Körnchen Aluminiumbromid hinzufügt, welches die Reaktion katalytisch einleitet. Selbst bei Gegenwart von Aluminiumbromid werden jedoch nur etwa 20 Proz. umgesetzt. Die Trennung des Sulfobromids vom unveränderten $SiBr_4$ erfolgt zweckmäßig durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

$SiBr_2S$ ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos und kristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 93^0 zu einer Flüssigkeit, welche bei 150^0 und 18,3 mm Quecksilber siedet. An feuchter Luft stark rauchend, zersetzen sich die Kristalle mit Wasser selbst explosionsartig unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwicklung von HBr und H_2S.

Silicosulfoharnstoff, $SiS(NH_2)_2$. Diese einzige, bisher bekannte schwefel-, stickstoff- und wasserstoffhaltige Verbindung des Siliciums gleicht nur in ihrer Zusammensetzung, wenig aber in ihrem chemischen Charakter, der entsprechenden Kohlenstoffverbindung, dem Sulfoharnstoff $CS(NH_2)_2$. Silicosulfoharnstoff entsteht bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf eine Lösung von Siliciumsulfobromid in Benzol bei starker Kühlung. Von dem gleichzeitig gebildeten Bromammonium läßt es sich durch Extraktion mit viel flüssigem Ammoniak in dem Apparat von Stock und Hoffmann trennen. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Temperatur hierbei nicht über 0^0 geht, da sonst leicht Schwefel abgespalten wird und unreine Siliciumimide entstehen. Der reine Silicosulfoharnstoff stellt ein weißes Pulver dar, welches mit der Zeit H_2S und NH_3 abgibt. Durch Wasser wird er viel leichter als der Thioharnstoff unter Abscheidung von Kieselsäure und H_2S-Entwicklung zersetzt. Auch basische Eigenschaften sind vorhanden, wie die beobachtete Bildung von Salzen mit den Halogenwasserstoffsäuren beweist.

Siliciumselenid, $SiSe_2$. Von den Verbindungen des Siliciums mit dem Selen ist das normale Selenid $SiSe_2$ die einzige gut charakterisierte Verbindung. Sie entsteht bei der Einwirkung von H_2Se-Gas auf kristallisiertes Silicium bei Rotglut und stellt eine harte, feste, metallisch glänzende Masse von stechendem Geruch dar, welche schwer verflüchtigt werden kann. Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom wird das Selenid oberflächlich oxydiert. Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwicklung von Selenwasserstoff. Auch hier ist die Einwirkung nur oberflächlich und nimmt bald ein Ende, da die ausgeschiedene Kieselsäure die Verbindung vor weiterer Zersetzung schützt. Dagegen bewirkt Kalilauge in der Wärme quantitative Auflösung, und ebenso verläuft die Zersetzung des Selenids quantitativ bei der Behandlung mit Königswasser.

In der Literatur findet sich noch eine dem Sulfosilicon entsprechende Selenverbindung, das sogenannte Selenosilicon, beschrieben, welches bei der Einwirkung von seleniger Säure und Salzsäure auf Calciumsilicid als eine zinnoberrote zersetzliche Substanz entstehen soll; doch bedarf diese Beobachtung noch der Nachprüfung. Eine dem Siliciumchlorohydrosulfid ent-

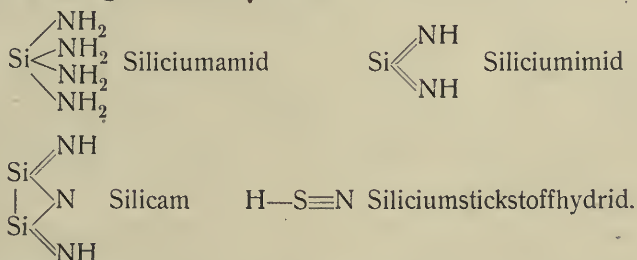
sprechende Selenverbindung vermochte Uelsmann trotz vieler Versuche nicht zu erhalten.

Eine dem Selenosilicon entsprechende Tellurverbindung erwähnt Wöhler, doch ist ihre Zusammensetzung bisher nicht bekannt.

Siliciumnitride. Die Verbindungen des Siliciums und des Stickstoffs sind bisher nur wenig charakterisiert. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt erst bei sehr hoher Temperatur bei Weißglut, vorzüglich bei Gegenwart von Kohle oder Cyangas, wobei zuerst ein kohlenstoffhaltiges Produkt, das sogenannte Carbazotsilicium Si_2C_2N entsteht. Durch Erhitzen dieser Verbindung im Stickstoffstrom bei Weißglut kann man schließlich eine weiße Masse erhalten, aus der nach der Behandlung mit Kalilauge und hierauf mit Flußsäure zur Entfernung zahlreicher Verunreinigungen ein Nitrid Si_3N_4 entstehen soll. Außer dieser Verbindung erwähnt Schützenberger noch ein zweites grünes Nitrid, SiN. Blix und Wirbelauer erhielten durch Erhitzen des Silicams auf 1300° die Verbindung Si_3N_4. Die von Deville und Wöhler durch Glühen von Siliciumchloridammoniak erhaltenen weißen amorphen Verbindungen sind möglicherweise, obwohl analytische Daten hier ebenfalls nicht vorliegen, als Nitride anzusprechen. Hierfür spricht ihre Unveränderlichkeit an der Luft und die Umschmelzbarkeit bei hoher Temperatur.

Gegen Wasser sind alle Stickstoffverbindungen des Siliciums außerordentlich empfindlich; es entwickelt sich stets Ammoniak. Eine neuere Untersuchung der Siliciumnitride wäre jedenfalls zur Klärung der vielen in der Literatur vorhandenen Widersprüche sehr notwendig.

Viel besser bekannt sind einige Stickstoffverbindungen des Siliciums, welche gleichzeitig Wasserstoff enthalten, das Siliciumamid $Si(NH_2)_4$, das Imid $Si(NH)_2$, das Silicam oder Siliciumstickstoffimid $Si_2N_3H_2$ und das Siliciumstickstoffhydrid SiNH. Alle diese Verbindungen sind als Derivate des vierwertigen Siliciums aufzufassen und dürften konstitutionell in folgender Weise geschrieben werden:



Siliciumamid, $Si(NH_2)_4$. Die stickstoffreichste Verbindung, das Amid, entsteht bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Siliciumtetrachlorid, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Von dem gleichzeitig gebildeten Chlorammonium wird das farblose Amid durch Waschen mit flüssigem Ammoniak befreit. Mit Hilfe dieser Arbeitsweise gelangten Vigouroux und Hugot zu dem reinen Amid, während Lengfeld nur Gemische dieses Amids mit Chlorammonium untersucht hatte.

Das Siliciumimid, $Si(NH)_2$, entsteht nach Vigouroux und Hugot aus dem Amid über 0° unter Ammoniakabspaltung und ist im Gegensatz zu diesem bei gewöhnlicher Temperatur, falls Feuchtigkeit ausgeschlossen wird, beständig. Von Blix und Wirbelauer wurde das Imid durch Einwirkung

von flüssigem Ammoniak auf Siliciumchloridammoniak $SiCl_4 \cdot 6NH_3$ erhalten. Beim Erhitzen des Imids mit Wasser tritt Zersetzung des weißen lockeren Pulvers ein; es entsteht dabei Kieselsäure und Ammoniak. Siliciumimid besitzt auch basische Eigenschaften, es vereinigt sich mit Salzsäure zu einem an der Luft ziemlich beständigen Chlorid $Si(NH)_2 \cdot 2HCl$.

Silicam oder **Siliciumstickstoffimid,** $Si_2N_3H_2$, entsteht aus dem Siliciumimid beim Erhitzen auf 900° in einer Stickstoffatmosphäre unter Ammoniakabspaltung. Es stellt gleichfalls ein weißes Pulver dar, welches durch Wasser nicht mehr zerlegt wird, dagegen löst es sich in Natronlauge beim Kochen unter Ammoniakentwicklung auf. Beim Erhitzen auf 1200—1300° geht es unter Ammoniakabspaltung im Stickstoffstrom in Siliciumnitrid Si_3N_4 über.

Siliciumstickstoffhydrid, SiNH, wurde zuerst in einigermaßen reinem Zustand von Ruff und Geisel bei der Einwirkung von Siliciumchloroform auf Ammoniak bei starker Abkühlung erhalten. Absoluter Ausschluß von Luft und selbst geringer Mengen Feuchtigkeit ist notwendig, da sonst leicht Ammoniak abgespalten wird und unreine Produkte, wie sie von Besson, Gattermann und Lengfeld erhalten wurden, entstehen. Auch das Siliciumstickstoffhydrid muß wie das Siliciumamid von gleichzeitig gebildetem Chlorammonium durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak befreit werden, wobei jedoch die Verbindung nicht in chemisch reinem Zustand erhalten werden konnte. Nur etwa 85 Proz. blieben in Form von SiNH intakt. Auch durch Sublimation bei 300° unter vermindertem Druck gelang die Reindarstellung nicht, da stets etwas Ammoniak abgespalten wurde.

Siliciumstickstoffhydrid zeigt chemisch ein ähnliches Verhalten wie Siliciumameisensäureanhydrid. Es wird durch Wasser und wäßrige Alkalihydroxyde leicht zersetzt und wirkt ebenso stark reduzierend. Trockenes Salzsäuregas bewirkt die Rückwärtszersetzung in Siliciumchloroform und Ammoniumchlorid unter starker Wärmeentwicklung. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion noch Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid, jedoch kein Chlorid des dreiwertigen Siliciums.

Siliciumcarbide. Silicium und Kohlenstoff vereinigen sich bei hoher Temperatur je nach den angewandten Mengen zu amorphem oder kristallisiertem Siliciumcarbid oder zu Siliciumdicarbid. Auch ein nicht näher charakterisiertes Subcarbid, welches bei der Einwirkung von überschüssigem Siliciumcarbid auf Siliciumoxyd im elektrischen Ofen entstehen soll, ist in der Literatur erwähnt.

Das amorphe normale Carbid SiC, erhielt Schützenberger beim Erhitzen eines Tiegels aus Retortenkohle, in dem sich ein Gemisch von 1 Teil kristallisiertem Silicium und 2 Teile Siliciumdioxyd, welches nur zur feineren Verteilung des Siliciums diente, befanden. Dieser Tiegel, dessen Deckel ebenfalls aus Retortenkohle bestand, wurde in einen zweiten Tiegel aus feuerfestem Ton gesetzt, der mit Ruß umgeben war und sich seinerseits in einem ebenso eingerichteten dritten großen Tiegel befand. Beim Erhitzen auf lebhafte Rotglut vollzog sich die Reaktion zwischen Silicium und Kohle, und es entstand ein amorphes grünes Carbid, das mit Flußsäure von beigemengtem Siliciumdioxyd befreit werden mußte. Anscheinend liegt wohl auch in dem unter dem Namen „Silundum“ von der chemischen Fabrik Prometheus (Frankfurt a. M.) als feuerfestes Material empfohlenen Produkt amorphes Carbid vor.

Das kristallisierte Siliciumcarbid, Carborundum, wird fabrikmäßig in großen Mengen nach dem Verfahren von Acheson durch Erhitzen eines Gemenges von Siliciumdioxyd, Koks, Tonerde und Chlornatrium im elektrischen Ofen gewonnen. Hierbei entsteht übrigens auch bis zu 80 Proz. das oben erwähnte, leicht zerreibliche, amorphe, technisch wertlose Carbid. Wegen seiner außerordentlichen Härte findet das kristallisierte Siliciumcarbid oder Carborundum, als Schmirgelersatz zur Herstellung von Schleifrädern und Schleifsteinen, in der Porzellanmanufaktur, in der Eisenindustrie und zur Herstellung von Silicium nach dem Verfahren von Scheid Verwendung.

Chemisch reines Siliciumcarbid läßt sich nach Moissan, der die Verbindung zuerst darstellte, dessen Publikation aber zeitlich hinter der von Acheson lag, nach folgenden Methoden erhalten:

1. Durch die direkte Vereinigung von Silicium mit Kohlenstoff im Gebläseofen zwischen 1200—1400^0.

2. Durch Erhitzen von Kohlenstoff mit Silicium im elektrischen Ofen, wobei man auch geschmolzenes Eisen als Kristallisationsmittel benutzen kann. Man erhitzt zu diesem Zwecke ein Gemenge von Eisen, Silicium oder Siliciumdioxyd und Kohle. Zur Entfernung des Eisens muß die Masse mit Königswasser und hierauf mit Salpetersäure und Flußsäure, schließlich mit salpetersaurem Kaliumchlorat behandelt werden.

3. Durch Reduktion von Siliciumdioxyd durch Kohle. Nach diesem Verfahren läßt sich bei Anwendung chemisch reiner Materialien ein kaum gefärbtes Carbid erhalten.

4. Durch Einwirkung von Siliciumdampf auf Kohlenstoffdampf, wobei man auf die höchste im elektrischen Ofen erreichbare Temperatur erhitzen muß.

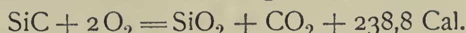
Kristallisiertes Siliciumcarbid ist, wie aus seiner Entstehungsweise hervorgeht, eine bei hoher Temperatur außerordentlich beständige Verbindung. Es kristallisiert in hexagonalen Tafeln. Die Kristalle wirken lebhaft auf polarisiertes Licht ein und zeigen dann ein schönes Farbenspiel. Sie sind außerordentlich hart, Härte 9,5, dem Diamant sehr nahestehend, und ritzen Stahl und Rubin mit Leichtigkeit. Das spezifische Gewicht des reinen Carbids beträgt 3,12 nach Moissan, 3,22 bei 15^0 nach Mülhäuser.

Die Bildungswärme beträgt nach Mixter



$$Si\,(krist.) + C\,(amorph) = SiC + 2{,}0\ Cal.$$

Die Verbrennungswärme bestimmte der gleiche Forscher zu



$$SiC + 2\,O_2 = SiO_2 + CO_2 + 238{,}8\ Cal.$$

Gegen chemische Agenzien ist kristallisiertes Siliciumcarbid sehr widerstandsfähig. Man kann die Kristalle vor dem Gebläse glühen, ohne daß auch nur spurenweise Oxydation eintritt; doch tritt bei ca. 2200^0 Spaltung in die Elemente ein. Sauerstoff und Schwefeldampf wirken noch bei 1000^0 nicht ein. Chlorgas zeigt bei 600^0 selbst bei längerem Erhitzen nur eine oberflächliche Einwirkung. Bei höherer Temperatur ist sie jedoch stärker, während schmelzendes Kaliumchlorat und Salpeter selbst bei hoher Temperatur unwirksam sind. Die meisten Mineralsäuren, sowie auch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Flußsäure, welches kristallisiertes Silicium löst, wirken nicht ein. Am schnellsten dagegen zersetzt geschmolzenes Ätzkali die Verbindung unter Bildung von Carbonat und Silicat. Vollständige Zersetzung kann auch durch Behandlung der Substanz mit Bleichromat bewirkt werden, wobei der Kohlenstoff langsam, aber vollständig oxydiert wird.

Siliciumdicarbid, SiC_2, will Colson neben sauerstoffhaltigen Siliciumkohlenstoffverbindungen beim Überleiten von Äthylengas oder von mit Benzindämpfen gesättigtem Wasserstoff über Silicium erhalten haben, das in einer Porzellanröhre zur hellsten Weißglut erhitzt wurde.

Colson hat auch eine ganze Reihe von Silicium-Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen, sogenannte Carbidoxyde, dargestellt, die bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf kristallisiertes Silicium bei hoher Temperatur und beim Erhitzen des Siliciums in einem Kohlentiegel bei Luftzutritt erhalten werden sollen. Ob die Verbindungen Colsons aber als wahre chemische Verbindungen oder als Gemische aufzufassen sind, steht zurzeit noch dahin. Ein offenbares Gemisch derartiger Carbidoxyde, das sogenannte **Siloxikon,** hat übrigens neuerdings technische Anwendung gefunden. Es entsteht ähnlich wie das Carborundum beim Erhitzen von Sand, zerstoßenem Koks und Sägespänen, welch letztere zur Auflockerung der Masse dienen, in elektrischen Öfen, wobei Graphit oder Retortenkohle als Elektroden verwandt werden. Die zur Siloxikonherstellung dienenden Öfen sind erheblich größer als die zur Carborundumfabrikation benutzten. Das Siloxikon bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung $2SiO_2 + 5C = Si_2C_2O + 3CO$.

Bei der fabrikmäßigen Gewinnung darf die Temperatur nicht zu hoch liegen, da über 2800^0 vollkommene Spaltung der Verbindung in Silicium, Siliciumcarbid und Kohlenoxyd eintritt. Das Siloxikon, welches nach Krell das spezifische Gewicht 2,45 besitzt, zeichnet sich vor anderen feuerbeständigen Materialien dadurch aus, daß es durch saure und basische Lösungen, Feuergase wie flüssige Metalle nicht angegriffen wird. Fluorwasserstoffsäure wirkt langsam ein. Da es auch in einer Sauerstoffatmosphäre bei 1500^0 sich nur oberflächlich in Silicium, Kohlenstoff und Sauerstoff zersetzt, hat man es neuerdings zur Herstellung feuerfester Körper und Gerätschaften benutzt, welche sich nach den bisherigen Angaben gut bewährt haben.

Siliciumboride. Schmilzt man reines Bor mit überschüssigem Silicium im elektrischen Ofen zusammen, so entstehen die beiden Boride SiB_3 und SiB_6. Zur Entfernung von überschüssigem Silicium muß die Schmelze mit einem Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure in der Kälte behandelt werden, welches auf die Borverbindungen nicht einwirkt, während alles Silicium gelöst wird. Das Boridgemisch wird dann mit gewöhnlichem, wasserhaltigem Ätzkali eine halbe Stunde geschmolzen, mit verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgewaschen und bei 130^0 getrocknet. Die Trennung der Boride kann mit überschüssiger Salpetersäure in der Siedehitze erfolgen, wobei SiB_3 zersetzt wird; hingegen ist SiB_6 gegen schmelzendes, entwässertes Ätzkali beständiger als SiB_3 und kann so rein erhalten werden.

Siliciumtriborid kristallisiert in farblosen rhombischen, in dünnen Schichten gelbdurchscheinenden Kristallen vom spezifischen Gewicht 2,52, während das Hexaborid schwarzgraue, stark glänzende undurchsichtige Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,47 bildet. Beide Boride leiten die Elektrizität gut. Chemisch unterscheiden sie sich vor allem durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ätzkali, worauf ihre Reindarstellung beruht. Fluor wirkt auf beide Boride unter starker Wärme- und Lichtentwicklung ein, Chlor erst bei Rotglut, Brom bei der Erweichungstemperatur des Glases und Jod selbst dann noch nur unbedeutend. Die große Beständigkeit der Boride zeigt sich auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen an der Luft. Das Erhitzen darf nicht im Platintiegel geschehen, sondern muß im Silbertiegel erfolgen, weil sich bei

hoher Temperatur aus Si und Pt Siliciumplatin bildet. In verdünnten Säuren sind beide Verbindungen unlöslich, auch konzentrierte Schwefelsäure wirkt erst langsam bei 330^0 ein.

Silicophosphorsäure. Die Fähigkeit der Kieselsäure zur Bildung von komplexen Säuren, von denen als besonders gut charakterisiert die Silicowolframate Marignacs, die Silicomolybdate, -vanadate und -titanate usw. im Zusammenhang in dem Abschnitt über komplexe Säuren behandelt werden, zeigt sich auch darin, daß sie mit der relativ schwachen Phosphorsäure eine Komplexverbindung liefert, welche allerdings mit Sicherheit nur im festen Zustande, nicht in den Lösungen bekannt ist. Mit den stärkeren anorganischen Säuren dagegen bildet sie im wesentlichen nur lockere adsorptionsartige Verbindungen, deren Existenz vornehmlich aus physikalischen Gründen angenommen werden muß. (Vergl. den Abschnitt über kolloidale Kieselsäure).

Eine Verbindung $SiO_2 \cdot P_2O_5$ erhielten Hautefeuille und Margottet beim Zusammenschmelzen von getrockneter Kieselsäuregallerte mit Metaphosphorsäure. Hüttner erhielt die Verbindung, welche er als Silicylphosphat

$$Si{=}O \begin{cases} PO_3 \\ PO_3 \end{cases}$$

auffaßt, auch bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf Orthophosphorsäure sowie bei der Einwirkung von konzentrierter Phosphorsäure auf Glas. Die in kochendem Wasser nicht lösliche Substanz kristallisiert in farblosen, durchsichtigen Oktaedern vom spezifischen Gewicht 3,1 bei 14^0, die auf polarisiertes Licht nicht einwirken. Bei starkem Erhitzen schmilzt die Verbindung zu einem Glase. Beim Glühen im Wasserdampfstrom tritt Spaltung in die Komponenten ein, wobei die Phosphorsäure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Von einer zweiten Silicophosphorsäure wurde bisher nur das Chlorid $SiP_2O_6Cl_2$ erhalten. Diese Verbindung entsteht nach Stokes aus Siliciumtrichlorhydrin $SiCl_3OC_2H_5$ oder Orthokieselsäureester $Si(OC_2H_5)_4$ bei der Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr, falls die Mischung zwei Stunden auf 180^0 erhitzt wird. Das sogenannte Siliciumpyrophosphorsäurechlorid stellt ein staubförmiges weißes Pulver dar, welches der amorphen Kieselsäure ähnelt. Es ist sehr hygroskopisch und leicht in absolutem Alkohol und in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich jedoch leicht, indem sich Kieselsäure abscheidet, während die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt werden kann, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Beim Erhitzen des Säurechlorids auf Rotglut wird Phosphorpentoxyd abgegeben, wobei ein durchsichtiges Glas zurückbleibt, welches vielleicht mit der oben beschriebenen Silicophosphorsäure von Hautefeuille und Margottet identisch ist. Silicophosphorsaure Salze lassen sich aus diesem Chlorid wegen seiner Zersetzlichkeit selbst in kaltem Wasser nicht darstellen. Als Salze komplexer Silicophosphorsäuren können dagegen wahrscheinlich die von Carnot und Richard sowie von Stead beschriebenen in Eisenschlacken aufgefundenen Verbindungen wie $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 5CaO$ oder $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca_2(SiO_4)$ betrachtet werden.

Literatur.

Einleitung. — Vorkommen des Siliciums im Pflanzenreich: Berthelot u. André, Ann. chim. phys. (6) **27**, 145, 1892; im Tierreich: Schultz, Münch. Med. Wochenschr. 1902, S. 440; Pflügers Arch. **84**, 67, 1901 und **89**, 112, 1902.

Elementares Silicium.

Historisches: Scheele, Schriften der Stockholmer Akad. 1771, S. 120; Gay-Lussac u. Thénard, Recherches phys. chim. **2**, 55, 1811; Davy, Gilberts Ann. **37**, 185, 1811; Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 121 und 169, 1824; Wöhler u. St. Claire-Deville, Ann. chim. phys. (3) **49**, 66, 1856; Moissan u. Siemens, C. r. **138**, 1299, 1904; Vigouroux, Ann. chim. phys. (7) **12**, 1, 1897.

Darstellung des amorphen Siliciums: Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 204, 1824; Wöhler, Lieb. Ann. **104**, 107, 1857; Gattermann, Ber. **22**, 186, 1889; Winkler, Ber. **23**, 2652, 1890; Vigouroux, Ann. chim. phys. (7) **12**, 153, 1897; Hempel u. v. Haasy, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 32, 1900; Holleman u. Slijper, Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 381, 1904; Warren, Chem. News **57**, 54, 1887.

Eigenschaften des amorphen Siliciums.

Spez. Wärme: Wigand, Ann. Phys. **21**, 95, 1907.

Darstellung des kristallisierten Siliciums: St. Claire-Deville, Ann. chim. phys. (3) **43**, 27, 1855; Wöhler, Lieb. Ann. **97**, 266, 1856 und **102**, 382, 1857; Deville u. Caron, Ann. chim. phys. (3) **63**, 26, 1861 und **67**, 435, 1863; Vigouroux, Ann. chim. phys. (7) **12**, 55, 1897; Gattermann, Ber. **22**, 186, 1889; Scheid, Ztschr. f. Elektroch. **6**, 520, 1900; Ullik, Ber. Akad. Wien (2) **52**, 115, 1865; Hampe, Chemik.-Ztg. **12**, 841, 1888; Minet, C. r. **112**, 1215, 1891; Kühne, Chem. Centralbl. 1904, I, 64; Groß, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 870, 1903; Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze Bd. I, 188—192.

In Flußsäure lösliche Modifikation des kristallisierten Siliciums. Moissan u. Siemens, C. r. **138**, 1299, 1904; Ber. **37**, 2540, 1904.

Eigenschaften des kristallisierten Siliciums.

Kristallform: Sénarmont, Ann. chim. phys. (3) **47**, 169, 1856; Miller, Phil. Mag. (4) **31**, 397, 1866.

Härte: Rydberg, Ztschr. phys. Chem. **33**, 353, 1900.

Spez. Gew.: Wöhler, Lieb. Ann. **97**, 266, 1856; Winkler, Journ. prakt. Chem. **91**, 195, 1864.

Spez. Wärme: Regnault, Ann. chim. phys. (3) **63**, 5, 1861; Kopp, Lieb. Ann. Supl. **3**, 73, 1864; Weber, Pogg. Ann. **154**, 553, 1874; Forch u. Nordmeyer, Ann. Phys. **20**, 423, 1906.

Ausdehnungskoeffizient: Fizeau, C. r. **68**, 1125, 1869.

Compressibilität: Richards, Ztschr. Elektrochem. **13**, 519, 1907.

Elektrische Leitfähigkeit: Becquérel, C. r. **56**, 240, 1863; Le Roy, C. r. **126**, 244, 1898.

Magnetische Suszeptibilität: Stefan Meyer, Wied. Ann. **68**, 325, 1899 und **69**, 236, 1899.

Molekulares Brechungsvermögen: Schrauf, Pogg. Ann. **127**, 344, 1866; Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867; Kanonikoff, Ber. **17**, 157, 1884; Gladstone, J. Chem. Soc. **59**, 299, 1891; Abati, Ztschr. phys. Chem. **25**, 353, 1898.

Spektrum: Plücker, Pogg. Ann. **107**, 531, 1859; Seguin, C. r. **54**, 993, 1862; Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**, 459, 1864; Salet, Ann. chim. phys. (4) **28**, 65,

1873; Troost u. Hautefeuille, C. r. **73**, 620, 1871; Hartley, Chem. News **48**, 195, 1883; Eder u. Valenta, Ber. Akad. Wien **107**, II, 41, 1893; de Gramont, C. r. **124**, 192, 1897 und **126**, 1155, 1898; Lockyer, Proc. Roy. Soc. Lond. **65**, 449, 1899 und **67**, 403, 1901; Lockyer u. Baxandall, Proc. Roy. Soc. Lond. **74**, 296, 1904; Hartmann, Astrophys. Journ. **18**, 65, 1903.

Löslichkeit des Siliciums in Wasser: Moissan u. Siemens, C. r. **138**, 939, 1904; Ber. **37**, 2395, 1904.

Löslichkeit in Blei, Zink und Silber: Moissan u. Siemens, C. r. **138**, 657 und 1299, 1904; Ber. **37**, 2086, 1904.

Silicium als Reduktionsmittel: B. Neumann, Stahl u. Eisen **28**, 356, 1908; Ztschr. Elektrochem. **14**, 169, 1908; Goldschmidt, D. R.-P. 187457, 1905.

Silicide: Übersicht bei Watts, Bull. of the University of Wisconsin Nr. 145; Chem. Centralbl. **1908**, I, 598; Manchot und Ficher, Lieb. Ann. **357**, 129, 1907.

Analytisches Verhalten.

Empfindliche Probe auf Silicium: Daniel, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 257, 1904; Petersen, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 619, 1904.

Quantitative Bestimmung: Lehrbücher der analyt. Chemie von Fresenius, Jannasch, Treadwell, Claassen, Carnot.

Siliciumwasserstoffe.

Siliciummethan, SiH_4.

Darstellung: Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **103**, 218, 1857; Wöhler, ibid. **106**, 56, 1858; Friedel u. Ladenburg, ibid. **143**, 126, 1867; Gattermann, Ber. **22**, 186, 1889; Moissan u. Smiles, C. r. **134**, 569, 1902.

Verdichtung und Bildungswärme: Ogier, C. r. **88**, 236 und 411, 1879.

Zersetzung durch Wärme: Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **103**, 122, 1857; Ogier, C. r. **89**, 1068, 1879.

Zersetzung durch Induktionsfunken: Friedel, Ber. **2**, 16, 1859; Dufour, C. r. **138**, 1040, 1904.

Einwirkung auf gelöste Metallsalze: Wöhler, Lieb. Ann. **107**, 116, 1858; Buchner, Ber. **18**, 317, 1885; Mahn, Jahresber. 1869, S. 248.

Siliciumäthan, Si_2H_6: Moissan u. Smiles, C. r. **134**, 569 und 1549, 1902; Moissan, C. r. **135**, 1284, 1902.

Siliciumacetylen: Bradley, Chem. News **82**, 149, 1900.

Andere Siliciumwasserstoffe: Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 212, 1824; Ogier, C. r. **89**, 1068, 1879.

Alkylverbindungen des Siliciums.

Darstellung und Eigenschaften der aliphatischen Siliciumalkyle: Friedel u. Crafts, Lieb. Ann. **127**, 31, 1863; **136**, 203, 1865; **138**, 19, 1866; Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **147**, 363, 1868; **159**, 259, 1871; **203**, 242, 1880; Ladenburg, Lieb. Ann. **164**, 300, 1872; **173**, 143, 1874; Ber. **40**, 2278, 1907; Kipping u. Lloyd, J. Chem. Soc. **79**, 449, 1901; Pape, Lieb. Ann. **222**, 359, 1884; Taurke, Ber. **38**, 1663, 1905.

Darstellung und Eigenschaften der aromatischen Siliciumalkyle: Polis, Ber. **18**, 1540, 1885; **19**, 1017, 1886; Ladenburg, Lieb. Ann. **173**, 154, 1874; Kipping, J. Chem. Soc. **91**, 221, 1907.

Halogenverbindungen.

Siliciumtetrafluorid.

Bildung aus den Elementen: Moissan, Ann. chim. phys. (6) **12**, 472, 1887.

Darstellung: Stolba, Dingl. Polytechn. J. **197**, 336, 1870; Truchot, C. r. **98**, 821, 1884.

Verdichtung: Faraday, Lieb. Ann. **56**, 152, 1845; Olschewsky, Wien. Monatshefte **5**, 127, 1884; Moissan, Bull. Soc. chim. (3) **29**, 8, 1903; C. r. **139**, 712, 1904.

Dampfdichte: Davy, Phil. Trans. 1812, S. 352; Dumas, Ann. chim. phys. (2) **33**, 367, 1826.

Bildungswärme: Hammerl, C. r. **90**, 312, 1880; Guntz, Ann. chim. phys. (6) **3**, 59, 1884.

Einwirkung des elektrischen Funkens: Troost u. Hautefeuille, C. r. **73**, 443, 1871.

Reaktion auf Wasser: Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 1824; Schiff, Lieb. Ann. Supl. (4) **1**, 27, 1865; Daubrée, Ann. Min. (4) **16**, 129, 1849.
Verbindung mit NH_3: Davy, Phil. Transact. 1812, S. 352.
Verbindung mit PH_3: Besson, C. r. **110**, 80, 1890.
Reaktion mit Alkohol: Knop, J. prakt. Chem. **74**, 41, 1858; **101**, 157, 1867.
Verbindungen mit organischen Basen: Comey u. Jackson, Amer. Chem. J. **10**, 165, 1888; Comey u. Smith, Amer. Chem. J. **10**, 294, 1888.
Verbindung mit Aceton: Norton u. Westenhof, Amer. Chem. J. **10**, 209, 1888.
Siliciumfluorwasserstoffsäure.
Reindarstellung: Fleischer, Titriermethoden 1871, S. 34.
Spez. Gew. wäßriger Lösungen: Stolba, J. prakt. Chem. **90**, 193, 1864.
Feste Hydrate und Lösungswärmen derselben: Truchot, C. r. **129**, 821, 1884.
Gleichgewicht zwischen H_2O, SiF_4 und HF: Baur, Ztschr. phys. Chem. **48**, 483 1904.
Dampfdichte: Baur u. Gläßner, Ber. **36**, 4215, 1903.
Elektrisches Leitvermögen: Ostwald, J. prakt. Chem. (2) **32**, 300, 1885.
Überführungszahl des Ions SiF_6'': Nernst u. Löb, Ztschr. phys. Chem. **2**, 958, 1888.
Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure.
Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 172, 1824; Marignac, Ann. des Mines (5) **12**, 18, 1857; **15**, 221, 1859; Finkner, Pogg. Ann. **111**, 246, 1861; Stolba, J. prakt. Chem. **90**, 193, 1864; **91**, 456, 1864; **96**, 22 und 175, 1865; **101**, 157 und **102**, 1, 1867; **103**, 396, 1868; Ztschr. analyt. Chem. **11**, 199, 1872; Böhm. Ges. d. Wiss. 1876 Oktober, 1877 Juli, 1880 April; Listy, Chem.-Ztg. **12**, 270, 1888; Preis, J. prakt. Chem. **103**, 410, 1868; Werther, J. prakt. Chem. **91**, 385, 1864; **92**, 131, 1864; Kern, Chem. News **33**, 35, 1876; Chabrié, Bull. Soc. chim. (2) **46**, 284, 1886; Engelskirchen, Inaug.-Diss. Berlin, Techn. Hochschule 1903.
Quantitative Bestimmung: Stolba, J. prakt. Chem. **89**, 129, 1863; Sahlbom u. Hinrichsen, Ber. **39**, 2609, 1906; Schucht u. Möller, Ber. **39**, 3693, 1906.
Kristallographische Messungen: Topsoe u. Christiansen, Ann. chim. phys. (5) **1**, 22, 1874; Goßner, Ztschr. Kristallogr. **38**, 148, 1904; Ber. **40**, 2373, 1907.
Thermochemische Messungen: Truchot, C. r. **98**, 1330, 1884.
Leitvermögen des Silbersalzes: Löb u. Nernst, Ztschr. phys. Chem. **2**, 959, 1888.
Siliciumfluoroform.
Ruff u. Albert, Ber. **38**, 53, 1905.
Niedere Fluoride (?)
Deville, Ann. chim. phys. (3) **49**, 76, 1857; Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) **7**, 464, 1871.
Siliciumtetrachlorid.
Darstellung: Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 219, 1824; Oersted, Pogg. Ann. **5**, 132, 1825; Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1943, 1894; Gattermann u. Ellery, Ber. **32**, 1114, 1899; Vigouroux, C. r. **129**, 334, 1899; Warren, Chem. News **60**, 158, 1889; **66**, 113, 1892.
Erstarrungspunkt: J. Meyer u. Becker, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 261, 1905.
Siedepunkt: Pierre, Ann. chim. phys. (3) **20**, 26, 1847; Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 183, 1859; Regnault, Mémoires Acad. **26**, 658, 1863; Haagen, Pogg. Ann. **131**, 122, 1867; Thorpe, J. Chem. Soc. **37**, 327, 1880; Abati, Ztschr. phys. Chem. **25**, 353, 1898; J. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 251, 1905.
Dampfspannung des flüssigen Chlorids: Regnault, Mém. Acad. **26**, 476, 1863; J. Meyer u. Becker, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 209, 1905.
Spez. Gew. des flüssigen Chlorids: Pierre, Ann. chim. phys. (3) **20**, 26, 1847; Mendelejeff, C. r. **51**, 97, 1860; Lieb. Ann. **119**, 10, 1861; Haagen, Pogg. Ann. **131**, 123, 1867; Thorpe, J. Chem. Soc. **37**, 327, 1880.
Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Chlorids: Pierre, Ann. chim. phys. (3) **20**, 27, 1847; Thorpe, J. Chem. Soc. **37**, 327, 1880.
Spez. Volum: Pierre, Thorpe u. Mendelejeff, l. c.
Ausdehnungskoeffizient des gasförmigen Chlorids: Troost u. Hautefeuille, C. r. **83**, 334, 1876.

Dampfdichte: Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 183, 1859; Regnault, C. r. **36**, 687, 1853.
Spez. Wärme des flüssigen Chlorids: Regnault, Ann. chim. phys. (3) **9**, 322, 1843; Mém. Acad. **26**, 199, 1863; Ogier, C. r. **88**, 972, 1879.
Spez. Wärme des gasförmigen Chlorids: Regnault, l. c.; Buff, Lieb. Ann. **115**, 307, 1860.
Kritische Temperatur: Mendelejeff, Lieb. Ann. **119**, 11, 1861.
Bildungswärme: Troost u. Hautefeuille, C. r. **70**, 252, 1870; Berthelot, Thermochimie II, 124.
Zersetzungswärme mit Wasser: Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **15**, 213, 1878; Thomson, Ber. **6**, 711, 1873.
Mit Alkohol: Ogier, C. r. **88**, 971, 1879.
Verdampfungswärme: Ogier, l. c.
Brechungskoeffizient: Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867; Gladstone, J. Chem. Soc. **59**, 299, 1891; Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1943, 1894; Abati, Ztschr. phys. Chem. **25**, 353, 1898.
Reaktionen des Silicumchlorids: Rauter, Inaug.-Diss., Tübingen 1892; Lieb. Ann. **270**, 244, 1892.
Verbindung mit PH_3: Besson, C. r. **110**, 240, 1890.
Mit organischen Basen: Harden, J. Chem. Soc. **51**, 40, 1886; Reynolds, J. Chem. Soc. **55**, 474, 1888; Chem. News **65**, 214, 1888.
Mit Alkohol: Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. (4) **9**, 12, 1863; Ladenburg, Lieb. Ann. **173**, 144, 1873; Friedel u. Ladenburg, C. r. **66**, 816, 1868.
Mit Acetessigester und Acetylaceton: Rosenheim, Löwenstamm u. Singer, Ber. **36**, 1833, 1903; Dilthey, Ber. **36**, 923, 1903; Lieb. Ann. **344**, 300, 1906.
Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6.
Darstellung: Friedel, Ber. **2**, 747, 1869; C. r. **73**, 497 und 1011, 1871; Friedel Lieb. Ann. **163**, 144, 1872; Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **203**, 254, 1880; Troost u. Hautefeuille, C. r. **73**, 563, 1871; Lieb. Ann. **162**, 292; **163**, 146, 1872; Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1943, 1894; Besson u. Fournier, C. r. **148**, 839, 1909.
Dissoziation und chemische Eigenschaften: Friedel, Troost u. Hautefeuille, l. c.
Verbindung mit NH_3 und PH_3: Besson, C. r. **110**, 516, 1890.
Siliciumoktochlorid: Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1943, 1894; Gattermann u. Ellery, Ber. **32**, 1114, 1899; Besson u. Fournier, C. r. **148**, 839, 1909.
Siliciumchloroform, $SiHCl_3$.
Darstellung: Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **104**, 94, 1857; Friedel u. Ladenburg, C. r. **64**, 359, 1867; Lieb. Ann. **143**, 118, 1867; Gattermann, Ber. **22**, 190, 1889; Warren, Chem. News **60**, 158, 1889; **66**, 113, 1892; Combes, C. r. **122**, 531, 1896.
Siedepunkt: Ruff u. Albert, Ber. **38**, 53, 1905.
Molekularvolumen und Dampfdichte: Ruff u. Albert, l. c.
Chemisches Verhalten: Buff u. Wöhler, l. c.; Friedel u. Ladenburg, l. c.; Ruff u. Albert, l. c.; Pape, Ber. **14**, 1873, 1881; Combes, l. c.; Besson, C. r. **112**, 530 und 611, 1891; Taurke,
Siliciumoxychloride.
Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **147**, 361, 1868; Troost u. Hautefeuille, Lieb. Ann. **163**, 146, 371, 1871; Bull. Soc. chim. (2) **35**, 360, 1881; Friedel, Bull. Soc. chim. (2) **16**, 244, 1871.
Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$.
Darstellung: Serullas, Pogg. Ann. **24**, 341, 1832; Gustavson, Ann. chim. phys. (5) **2**, 200, 1874; Gattermann, Ber. **22**, 189, 1889.
Siedepunkt: Pierre, Lieb. Ann. **64**, 171, 1847; Serullas u. Gattermann, l. c.; Abati, Ztschr. phys. Chem. **25**, 353, 1898; Reynolds, J. Chem. Soc. **51**, 202, 1887; Blix, Ber. **36**, 4218, 1903.
Schmelzpunkt: Blix, l. c.
Dichte: Pierre, Ann. chim. phys. (3) **24**, 286, 1848; Reynolds, l. c.
Ausdehnungskoeffizient: Pierre, l. c.
Bildungswärme: Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **15**, 213, 1871.

Brechungskoeffizient: Abati, l. c.; Gladstone, Journ. chem. soc. **59**, 299, 1891.
Verhalten gegen NH_3 und PH : Besson, C. r. **110**, 240, 1890.
Verhalten gegen HJ und J: Besson, C. r. **112**, 1447, 1891.
Verbindungen mit organischen Basen: Reynolds, l. c.
Siliciumhexabromid, Si_2Br_6.
Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **203**, 253, 1880.
Siliciumbromoform, $SiHBr_3$.
Darstellung: Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **104**, 99, 1857; Gattermann, Ber. **22**, 193, 1889; Besson, C. r. **112**, 530, 1891; Combes, C. r. **122**, 531, 1896.
Verbindung mit PH_3: Besson, l. c.
Verbindung mit Jod: Besson, C. r. **112**, 1447, 1891.
Disiliciumwasserstoffpentabromid, Si_2Br_5H.
Mahn, Jenaer Ztschr. **5**, 158, 1869.
Siliciumchlorobromide.
Friedel u. Ladenburg, C. r. **64**, 1295, 1867; Lieb. Ann. **145**, 187, 1867; Reynolds, Chem. News **55**, 223, 1887; Besson, C. r. **112**, 788, 1891.
Siliciumtetrajodid, SiJ_4.
Friedel, C. r. **67**, 98, 1868; Friedel u. Ladenburg, Ber. **13**, 925, 1880; Gattermann, Ber. **22**, 190, 1889; Guichard, C. r. **145**, 807, 1907.
Siliciumhexajodid, Si_2J_6.
Friedel u. Ladenburg, C. r. **67**, 920, 1869; Ann. chim. phys. (5) **19**, 390, 1880; Friedel, Ber. **2**, 60, 747, 1869.
Siliciumjodoform, $SiHJ_3$.
Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **104**, 94, 1857; Friedel, Lieb. Ann. **149**, 96, 1868; Mahn, Jenaer Ztschr. **5**, 163, 1869; Ruff, Ber. **41**, 3738, 1908.
Siliciumchlorojodide.
Besson, C. r. **112**, 611 und 1314, 1891.
Siliciumbromojodide.
Friedel, Ber. **2**, 60, 1869; Besson, C. r. **112**, 1447, 1891.
Siliciumrhodanid.
Miquel, Bull. Soc. chim. (2) **25**, 501, 1876; Reynolds, J. Chem. Soc. **89**, 397, 1906.
Siliciummonoxyd (?): Potter, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1952.
Siliciumdioxyd.
Vorkommen in Quellen: Bunsen, Lieb. Ann. **62**, 7 u. 25, 1847; Sandberger, Lieb. Ann. **62**, 49, 1847; Damour, Ann. chim. phys. (3) **19**, 470, 1848; Kahlenberg u. Lincoln, J. of phys. Chem. **2**, 89, 1898.
Künstliche Darstellung von Quarz und Tridymit: Rose, Pogg. Ann. **108**, 1, 1859; G. Rose, Ber. **2**, 388, 1869; Hautefeuille, C. r. **86**, 1133 u. 1194, 1878; Parmentier, Ann. de l'Ecole normale 1882; Sénarmont, Ann. chim. phys. (3) **32**, 129, 1851; Daubrée, Ann. d. Mines (5) **12**, 297, 1857; Chroustchoff, C. r. **104**, 602, 1887; Bull. Akad. Petersb. (5) **2**, 27, 1895; W. Müller u. Königsberger, Centralbl. Mineralogie 1906, 339 u. 353.

Quarz.

Ausführliche Literaturangaben: Hintze, Handb. d. Mineralogie **1**, 1266 bis 1326, 1905/1906; vgl. daselbst auch Tridymit, Chalcedon und die anderen Varietäten von SiO_2.
Spez. Gew.: Liversidge, J. Amer. Soc. **16**, 205, 1894.
Wärmeausdehnung: Pfaff, Pogg. Ann. **104**, 171, 1858; Kopp, Lieb. Ann. **81**, 1, 1851; Fizeau, Ann. Chim. Phys. (3) **66**, 429, 1862 u. (4) **2**, 146, 1864; Scheel, Ann. Phys. (4) **9**, 837, 1902; Benoit, Trav. et Mém. d. Bur. internat. des poids et mesures **6**, 1888; Le Chatelier, Bull. soc. min. **13**, 112, 1890; Reimerdes, Inaug.-Diss. Jena 1896; v. Sahmen u. Tammann, Ann. Phys. (4) **10**, 879, 1903; Stein, Ztschr.. f. anorg. Chem. **55**, 159, 1907.
Spez. Wärme: Kopp, Lieb. Ann. Supl. **3**, 289, 1864/65; Jolly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250, 1887; Bartoli, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 388; Pionchon, C. r. **106**, 1344, 1888.
Doppelbrechung im sichtbaren Spektralgebiet: Rudberg, Pogg. Ann. **14**, 451, 1828; Baille, Ann. d. l. Conserv. d. Arts et méliers **7**, 1812, 1867; v. Lang,

Pogg. Ann. **140**, 460, 1870; Quincke, Wied. Ann. Beibl. **4**, 1231, 1880; Hallock, Wied. Ann. **12**, 147, 1881; Mascart, Ann. de l'Ecole normale sup. **1**, 238, 1864 u. **4**, 7, 1867; Wülfing, Tschermacks Mittlgn. **15**, 60, 1896; Esselbach, Pogg. Ann. **98**, 541, 1856; Dufet, Bull. Soc. min. **8**, 210, 1885 u. **13**, 274, 1890; Danker, N. Jahrb. f. Min. Blgebd. **4**, 241, 1885.

Brechungsexponent gegen Luft im sichtbaren Spektralgebiet reduziert auf 18°: v. d. Willigen, Arch. musée Teyler **2**, 140, 1869; **3**, 68 u. 169, 1870; Macé de Lépinay, Ann. chim. phys. (7) **5**, 210, 1895; Mülheims Ztschr. Kristallogr. **14**, 224, 1888; Martens, Ann. Phys. (4) **6**, 603, 1901 u. **8**, 459, 1902; Gifford, Proc. Roy. Soc. **70**, 329, 1902; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 628.

Brechungsexponent im Ultrarot: Mouton, C. r. **88**, 1189, 1879; Rubens, Wied. Ann. **45**, 254, 1892; Carvallo, C. r. **126**, 728, 1898.

Brechungsexponent im Ultraviolett: Sarasin, Arch. sc. phys. nat. (2) **61**, 116, 1878; Simon u. Tromsdorff, Wied. Ann. **53**, 552, 1894 u. Phys. Ztschr. **2**, 576, 1901; Martens, Ann. Phys. (4) **6**, 603, 1901; Gifford, Proc. Roy. Soc. **70**, 336, 1902.

Einfluß der Temperatur auf den absoluten Brechungsexponenten für die D-Linie: Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 633.

Dispersion: Mouton, C. r. **87**, 967, 1078, 1189, 1879 u. **88**, 1198, 1879; Kettler, Pogg. Ann. (2) **21**, 438, 1884 u. **31**, 222, 1887; Macé de Lépinay, Pogg. Ann. Beibl. (2) **10**, 32, 1886; Martens, Ann. Phys. (4) **6**, 603, 1901 u. (4) **8**, 459, 1902.

Dispersion im Ultrarot: Aschkinaß, Ann. Phys. (4) **1**, 42, 1900.

Dispersion im Ultraviolett: Micheli, Ann. Phys. (4) **7**, 772, 1902.

Zirkularpolarisation: Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl., S. 130 ff.

Drehung einer Quarzplatte von 1 mm Dicke bei 20° und reinem Natriumlicht: Schönrock bei Landolt, S. 374.

Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen: v. Lang, Pogg. Ann. **106**, 422, 1875; Sohnke, Wied. Ann. **3**, 516, 1878; Joubert, C. r. **87**, 497, 1878; Gernez, J. Phys. (1) **8**, 57, 1879; Le Chatelier, C. r. **109**, 244, 1889; Soret u. Guye, Arch. d. Sc. phys. nat. (3) **29**, 242, 1893; M. G. Levi, Ztschr. Kristallogr. **37**, 317, 1903.

Elektromagnetische Zirkularpolarisation: Quincke, Pogg. Ann. (2) **24**, 606, 1885; Disch, Ann. chim. phys. (4) **12**, 1155, 1903; Borel, Arch. sc. phys. (4) **16**, 169, 1903.

Diamagnetismus: vgl. Hintze, Handb. d. Mineral. S. 1310.

Magnetische Suszeptibilität: Königsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1898; P. Curie, C. r. **116**, 136, 1893; Stephan Meyer, Wied. Ann. **68**, 325 u. **69**, 236, 1899.

Dielektrizitätskonstante: Fellinger, Ann. Phys. (4) **7**, 333, 1902; W. Schmidt, Ann. Phys. (4) **9**, 919, 1902; Schulze, Ann. Phys. (4) **14**, 384, 1904.

Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante: Hasenöhrl, Ber. Akad. Wien **106**, 2a, 69, 1897.

Elektrisches Leitvermögen: Friedel, Ztschr. Kristallogr. **4**, 97, 1879; Wulff, Pogg. Ann. (2) Beibl. **8**, 597, 1884; Tegetmeier u. Warburg, Pogg. Ann. (2) **32**, 442, 1887 u. **41**, 18, 1890; Röntgen, Ann. Phys. (2) **18**, 213, 524, 1883 u. **39**, 16, 1890; Kundt, Pogg. Ann. (2) **18**, 228, 1883; P. Curie, Ann. chim. phys. (6) **18**, 203, 1889; Exner, Verh. phys. Ges. **3**, 26, 1901; Doelter, Wien. Akad. Ber. **117**, 874, 1908.

Pyroelektrizität: vgl. Hintze, l. c., S. 1305 ff.

Piezoelektrizität: Hintze, l. c., S. 1307 ff.

Tridymit.

Spez. Gew.: Rammelsberg, Ber. **5**, 1006, 1872.

Ausdehnungskoeffizient: Le Chatelier, C. r. **111**, 123, 1890.

Brechungsexponent: Mallard, Bull. Soc. Mineral. **13**, 161, 1890.

Amorphes Siliciumoxyd.

Schulze, Ann. Phys. (4) **14**, 364, 1904; Stierlin, Vierteljahrsschrift Naturforsch. Ges. Zürich **52**, 382, 1907.

Ausdehnungskoeffizient: Le Chatelier, C. r. **130**, 1703, 1900; Calendar, Chem. News 83, 151, 1901; Chapuis, Verh. d. naturwiss. Ges. Basel **16**, 173, 1902; Holborn u. Henning, Ann. Phys. (4) **10**, 446, 1903.
Brechungsexponent: Trommsdorff, Phys. Ztschr. **2**, 576, 1901; Schulze, Ann. Phys. (4) **14**, 384, 1904; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 628.
Elektrisches Leitvermögen: Exner, Verh. phys. Ges. **3**, 26, 1901.
Dielektrizitätskonstante: Schulze, Ann. Phys. (4) **14**, 384, 1904.
Löslichkeit der verschiedenen Formen, in denen sich SiO_2 findet, in alkalischen Lösungen: Lunge u. Millberg, Ztschr. angew. Chem. **10**, 393, 1897.

Kieselsäure.

Wassergehalt: Carnelly u. Walker, Journ. chem. Soc. **53**, 66 u. 81, 1888.
Thermochemie: J. Thomsen, Thermochem. Untersuchgn. 1906. Encke, Stuttgart, S. 64.
Hydrolyse der Alkalisalze: Kahlenberg u. Lincoln, J. phys. Chem. **2**, 77, 1898.
Leitfähigkeit der Alkalisilicate: Kahlenberg u. Lincoln, l. c.; Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **12**, 773, 1893.
Verhalten von SiO_2 gegen Alkalicarbonate beim Schmelzen: Scheerer, Lieb. Ann. **116**, 129, 1860; Mallard, Ann. chim. phys. (4) **28**, 84, 1872; v. Wittorf, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 187, 1903.
Verhalten von SiO_2 gegen verschiedene Oxyde und Carbonate: G. Stein, Ztschr. anorg. Chem. **55**, 159, 1907.
Systematik der Silicate: Bödiker, Zusammensetzung der natürlichen Silicate. Göttingen 1857; Odling, Phil. Mag. **18**, 360, 1859; Städeler, J. prakt. Chem. **99**, 70, 1866; Weltzin, Systematische Zusammenstellung der Silicate, Heidelberg 1864; Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie I, 122ff., Leipzig 1855; Tschermak, Handb. d. Mineralogie, Abschn. Silicoide; P. Groth, Tabellarische Übersicht d. Mineralien, IV. Aufl., S. 101ff., Braunschweig 1898; Mendelejeff, Grundlagen d. Chemie, Petersburg 1891, S. 785—789.
Zeolithe: G. Friedel, Bull. soc. min. **19**, 14, 94, 1896; **21**, 5, 1898; **22**, 5, 84, 1899; Tammann, Ztschr. phys. Chem. **27**, 327, 1897; Rinne, N. Jahrb. f. Mineralogie 1897, VI, 30; Doelter, Phys.-chem. Mineralogie, Leipzig 1905, Kap. 17, S. 168ff.
Konstitution der Zeolithe: Gans, Jahrb. d. Kgl. preuß. geol. Landesanst. **27**, 63, 1906.
Experimentaluntersuchungen zur Konstitution der Silicate: Fuchs, Die künstlichen Mineralien, Harlem 1870; Fouqué u. Michel-Lévy, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882; Bourgeois, Reproductions artificielles des minéraux, Paris 1884; Meunier, Les méthodes de synthèse en minéralogie, Paris 1891; Clarke u. Schneider, Ztschr. f. Kristallogr. **18**, 390, 1891; Zulkowski, Sitzungsber. Akad. Wien **109**, IIb, 851, 1900; Lemberg, Ztschr. d. dtsch. Geol. Ges. **28**, 519, 1876; **35**, 557, 1883; **37**, 959, 1885; **39**, 559, 1887; **40**, 357, 1888; Thugutt, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 65, 1892; Jahrb. f. Mineral. **9**, Beil. 554, 1895; Tschermak, Sitzungsber. Akad. Wien **112**, 355, 1903.
Tschermaks Arbeiten über die Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silicate: Ztschr. phys. Chem. **53**, 349, 1905; Sitzungsber. Akad. Wien **114**, 455, 1905; **115**, 217, 697, 1081 u. 1177, 1906; 116, 1653, 1907; Kritik durch Mügge, Centralbl. Min. Geol. **1908**, 129; Replik Tschermaks, ibid **1908**, 225.
Schmelzpunkte der Silicate: Schertel, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1880, S. 87; Jolly, Congrès géol. internat., Paris 1901, S. 697; Cusack, On the melting-points, Dublin 1886; Dölter, Tschermaks Mineral. u. petrogr. Mittlgn. **22**, 297, 1903; Sitzungsber. Akad. Wien **115**, 1329, 1906; Allen u. Day, Ztschr. phys. Chem. **54**, 53, 1906; Stein, Ztschr. anorg. Chem. **55**, 159, 1907.
Theorie der Silicatschmelzen: J. L. Vogt, Die Silicatschmelzlösungen, 2. Bd., Kristiania; Dölter, Sitzungsber. Akad. Wien **113**, 495, 1904; **114**, 529, 1905; **115**, 723, 1906; vgl. Dölter, Die Untersuchungsmethoden bei Silicatschmelzen Sitzungsber. Akad. Wien **115**, 617, 1906 u. Phys. Chem. Mineral., Kap. 12, S. 114ff., Leipz. 1905; Vučnik, Centralbl. Mineral. 1904, S. 370; Freiß, N. Jahrb. Min. Beilagbd.

23, 43, 1907; Reiter, N. Jahrb. Min. Beilagbd. **22**, 183, 1906; Urbas, N. Jahrb. Min. Beilagbd. **25**, 261, 1907; Greiner, Inaug.-Dissert., Jena 1907.

Elektrische Leitfähigkeit der Silicate: Doelter, Sitzungsber. Akad. Wien **116**, 1243, 1907; Abegg, Ztschr. Elektrochem. **12**, 433, 1906.

Siliciumoxyhydride.

Silicoameisensäureanhydrid: Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **104**, 101, 1857; Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **143**, 121, 1867; Gattermann, Ber. **22**, 192. 1889.

Silicooxalsäure: Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **203**, 249, 1869; Ann. chim. phys. (5) **19**, 390, 1880; Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) **7**, 463, 1871; Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1942, 1894.

Silicomesoxalsäure: Gattermann u. Weinlig, Ber. **27**, 1943, 1894; Gattermann u. Ellery, Ber. **32**, 1114, 1899.

Silicon und Leukon: Wöhler, Lieb. Ann. **127**, 257, 1863; Geuther, Arch. f. Pharm. (2) **123**, 124, 1865.

Geuthers Siliciumoxyd (?): Geuther, J. prakt. Chem. **95**, 424, 1864; Winkler, Ber. **23**, 2661, 1890.

Siliciumsulfide.

Siliciumdisulfid: Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 169, 1824; Frémy, C. r. **36**, 178, 1852; Pierre, Ann. chim. phys. (3) **24**, 300, 1848; Sabatier, C. r. **90**, 819, 1880; Hempel u. v. Haasy, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 32, 1900; Blix u. Wirbelauer, Ber. **36**, 4420, 1903.

Siliciummonosulfid: Colson, C. r. **94**, 1316, 1526, 1882; Sabatier, Bull. soc. chim. (2) **38**, 153, 1882.

Siliciumoxysulfid: Colson, C. r. **94**, 1316, 1526, 1882.

Siliciumdichlorosulfid: Besson, C. r. **113**, 1040, 1891; Blix u. Wirbelauer, Ber. **36**, 4220, 1903.

Siliciumchlorohydrosulfid: Pierre, C. r. **24**, 814, 1847; **26**, 523, 1848; Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann. **145**, 179, 1867; Blix u. Wirbelauer, l. c.

Siliciumdibromosulfid (Sulfobromid): Blix u. Wirbelauer, Ber. **36**, 4220, 1903.

Silicosulfoharnstoff: Blix u. Wirbelauer, l. c.

Sulfosilicon: Wöhler, Lieb. Ann. **127**, 257, 1863.

Selenverbindungen.

Siliciumselenid: Sabatier, C. r. **113**, 132, 1891; Ülsmann, Inaug.-Diss. Göttingen, 1860.

Selenosilicon: Wöhler, Lieb. Ann. **127**, 257, 1863; Ülsmann, l. c.

Stickstoffverbindungen.

Siliciumnitride verschiedener Zusammensetzung: Wöhler u. St. Claire-Deville, Lieb. Ann. **104**, 256, 1857; **110**, 248, 1859; Geuther, Jahresber. 1865, S. 187; Schützenberger, C. r. **89**, 644, 1879; Schützenberger u. Colson, C. r. **92**, 1508, 1881; **94**, 1710, 1882.

Siliciumamid: Lengfeld, Amer. Chem. J. **21**, 531, 1899; Vigouroux u. Hugot, C. r. **136**, 1670, 1903.

Siliciumimid: Vigouroux u. Hugot, l. c.; Blix u. Wirbelauer, Ber. **36**, 4220, 1903.

Silicam oder Siliciumstickstoffimid: Blix u. Wirbelauer, l. c.

Siliciumstickstoffhydrür: Ruff u. Geisel, Ber. **38**, 2235, 1905.

Carbazotsilicium: Schützenberger, C. r. **92**, 1508, 1881.

Kohlenstoffverbindungen.

Amorphes Monocarbid: Schützenberger, C. r. **114**, 1089, 1892; Bölling, Chem.-Ztg. 1908, 1104.

Kristallisiertes Monocarbid (Carborundum): Moissan, Ann. chim. phys. (7) **9**, 296, 1896; C. r. **117**, 425, 1893; Acheson, Chem. News **68**, 179, 1893; D.R.P. 76629; Mühlhäuser, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 105, 1893; Cohn, J. Chem. Soc. Ind. **16**, 863, 1897; Volkmann, Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 115, 1894; Fitzgerald, „Carborundum“. Monographien über angew. Elektrochem. XIII, 1904.

Kristallographische Messungen: Becke, Ztschr. Kristallogr. **24**, 537, 1895; Negri, Ztschr. Kristallogr. **42**, 269, 1905.
Siliciumdicarbid: Colson, C. r. **94**, 1316, 1526, 1882.
Siliciumcarbidoxyde: Schützenberger u. Colson, C. r. **92**, 1508, 1881; Colson, C. r. **94**, 1316, 1882.
Siloxikon: Acheson, Chemik.-Ztg. **27**, 635, 1903; Krell, Ztschr. angew. Chem. **17**, 591, 1904; Townsend, Chemik.-Ztg. Repert. 1903, S. 135.
Siliciumboride: Moissan u. Stock, C. r. **131**, 139, 1900; Ber. **33**, 2125, 1900.
Silicophosphorsäure: Hautefeuille u. Margottet, C. r. **96**, 1052, 1883 u. **99**, 789, 1884; Hüttner, Ztschr. anorg. Chem. **59**, 216, 1908.
Silicophosphorsäurechlorid: Stokes, Ber. **24**, 934, 1891.
Silicophosphorsaure Salze: Carnot u. Richard, C. r. **97**, 316, 1883; Stead u. Ridsdale, vgl. Dammers Handb. d. anorg. Chem. II, 2, S. 328.

H. Großmann.

Glas.

Glas ist ein durch Schmelzen erzeugter amorpher isotroper Stoff. Beim Erkalten nimmt die flüssige Schmelze fortwährend an Zähigkeit zu und geht in ununterbrochenem Übergang, ohne eine Unstetigkeit an irgendeinem Punkte der Abkühlungskurve zu zeigen, in den starren, spröden Zustand über. Ein Erstarrungs- bezw. Schmelzpunkt ist also für den glasigen Zustand nicht vorhanden. Glas kann daher als Flüssigkeit von sehr großer innerer Reibung aufgefaßt werden (Ostwald). Mit Rücksicht auf den Sprachgebrauch ist es indes zweckmäßig, von der üblichen Benennung der Aggregatzustände fest und flüssig abzusehen, und dafür zwischen kristallisiertem und (glasig-) amorphem Zustand zu unterscheiden. Dementsprechend soll hier für Schmelzpunkt obere Entglasungstemperatur gesagt werden.

Die Schmelze der Gebrauchsgläser ist nur bei sehr langsamer Abkühlung zum Kristallisieren zu bringen. Ihre Zähigkeit hat in der Nähe der oberen Entglasungstemperatur bereits einen hohen Grad erreicht und nimmt mit sinkender Temperatur schnell noch weiter zu. Die dem Entglasen sich entgegenstellenden passiven Widerstände, zu denen als Hauptfaktor jedenfalls die Zähigkeit zählt, vergrößern sich schnell und werden bald so groß, daß ein Kristallisieren in absehbarer Zeit nicht mehr eintritt. Die Temperatur, bei der die Stabilität des amorphen Zustandes einen bestimmten Wert erreicht hat, bei der beispielsweise bei dreistündiger Erhitzung keine Anzeichen von Kristallisation wahrzunehmen sind und die zu kennen für die Praxis von einigem Wert ist, soll als untere Entglasungstemperatur bezeichnet werden.

Nach Tammann[1]) hängt die Unterkühlungsfähigkeit eines Stoffes ab: 1. von seinem spontanen Kristallisationsvermögen, welches durch die Anzahl der in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei gegebener Temperatur gebildeten Kristallisationszentren (-kernen) gemessen wird; 2. von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit. Beide nehmen von der oberen Entglasungstemperatur an bei sinkender Temperatur zuerst zu, erreichen ein Maximum und nehmen dann wieder ab, wobei das Maximum der Kernzahl im Gebiet der abnehmenden Kristallisationsgeschwindigkeit liegt. Ist eine Schmelze beim Abkühlen durch das Temperaturgebiet der maximalen Kernzahl hindurchgegangen, so nimmt die Stabilität des amorphen Zustandes schnell zu und kann (nach Tammann) schließlich größer werden als die des Kristalls.

Die Messung der Zähigkeit wird im Jenaer Glaswerk an dünnen Glasfäden durch Messung der Geschwindigkeit, mit der sie im erweichten Zustand von einem angehängten Zuggewicht verlängert werden, ausgeführt. Die Erhitzung wird in einem elektrisch geheizten zylindrischen Ofen von 50 mm

Durchmesser und 60 mm Höhe vorgenommen. Oben und unten ist der Ofen mit Schamotteplatten geschlossen, die in der Mitte Öffnungen zur Durchführung eines Thermoelements und des Glasfadens besitzen. Bei langsam zunehmender Erhitzung wird von Minute zu Minute die Temperatur und mit einem Fernrohr die Verlängerung des Fadens beobachtet und schließlich durch graphische Interpolation die Temperatur ermittelt, bei der sich der Faden um 1 mm in der Minute verlängert hat. Je nach der Belastung, die 1—1000 g auf 1 mm^2 Querschnitt betragen kann, erhält man die Temperatur der „1 bis 1000 g-Zähigkeit".

Zähigkeitsmessungen an Glasschmelzen können nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden. Es sei die von Arndt[2]) kurz erwähnt, bei der die Geschwindigkeit gemessen wird, mit der ein Platinkörper in der geschmolzenen Masse fällt. Der Fallkörper hängt an einem Kokonfaden, der über eine möglichst reibungslos sich drehende Rolle läuft und mit Gegengewichten zur passenden Verzögerung des Falles versehen ist.

Hinsichtlich ihres chemischen Charakters sind die Gebrauchsgläser entweder reine Stoffe (Quarzglas) oder meist Gemische verschiedener Verbindungen. Auf letztere sind natürlich die allgemeinen für homogene flüssige Gemische geltenden Regeln anzuwenden. Die Stoffe sind bei der Schmelztemperatur z. T. unbegrenzt miteinander mischbar, z. T. sind sie nur in bestimmten, von der Temperatur abhängigen Verhältnissen ineinander löslich. Infolge der großen Zähigkeit der Schmelzen treten Übersättigungserscheinungen neben denen der Unterkühlung auf. Viele Gläser sind daher übersättigte Lösungen. Das Auskristallisieren der einen Lösungskomponente geht um so langsamer vor sich, je zäher die Schmelze bei der Sättigungstemperatur bereits ist. Für Sättigungstemperatur soll im folgenden der Einfachheit wegen ebenfalls obere Entglasungstemperatur gesagt werden.

Bei der Verarbeitung des Glases in geschmolzenem Zustande muß die Schmelze längere Zeit in einem gewissen, nicht sehr weiten Temperaturgebiet gehalten werden, dessen Lage von dem Zähigkeitsgrad, welcher für die Verarbeitung am günstigsten ist, abhängt. Bei dieser Temperatur darf die Übersättigung nicht sehr groß sein, andernfalls beginnt die eine Komponente sich auszuscheiden, wodurch das Glas unbrauchbar wird.

In einigen Fällen ist der glasige Zustand der Schmelze am beständigsten, wenn die Mengenverhältnisse der Komponenten ein eutektisches Gemisch darstellen; die Verallgemeinerung dieser Erscheinung ist wahrscheinlich, muß indes noch durch weitere Beobachtungen bestätigt werden. Da die Gläser nicht nur mit Rücksicht auf ihre gute Verarbeitungsfähigkeit, d. h. Beständigkeit des amorphen Zustandes bei der Verarbeitungstemperatur, zusammengesetzt werden können, müssen in der Glastechnik Kompromisse geschlossen werden, so daß die gemischten Gläser wohl immer andere Zusammensetzung besitzen als das Eutektikum.

Sehr viele Stoffe können aus ihrer Schmelze glasig erstarren, wenn die Abkühlung nur schnell genug vorgenommen wird. Unter den technischen Begriff Glas fallen aber nur solche, die beim Abkühlen glasig bleiben, ohne daß besondere Maßnahmen ergriffen werden müssen, um sie vor der Kristallisation zu schützen. Für die Glastechnik kommen in Betracht in erster Linie SiO_2 und Silicate, dann B_2O_3 und Borate; von geringerer Wichtigkeit sind Phosphate, Arsenate, Fluoride und andere.

SiO_2 gibt ein sehr stabiles Glas. Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen scheint durch einige Stoffe katalytisch beschleunigt zu werden. Ihre Schmelze ist auch bei sehr hohen Temperaturen, bis Vergasung eintritt, von großer Zähigkeit, so daß ein blasenfreies Glas nach dem in der Glastechnik üblichen Schmelzverfahren nicht erhalten werden kann. Es wird durch schnelles Schmelzen von kleinen Stücken reinsten, rissefreien Bergkristalls, die auf 500^0 vorgewärmt waren, hergestellt[3]).

Von Silicaten geben die der Alkalien, des Pb, Bi, Gläser von einiger Stabilität. Natriumsilicatglas wird erst in Lösung mit SiO_2 genügend stabil. Wie sich die Silicate des Pb und Bi verhalten, ist fraglich, da die reinen Verbindungen nicht untersucht worden sind.

B_2O_3 ist aus der Schmelze überhaupt noch nicht kristallisiert erhalten worden. Von Boraten geben die stabilsten Gläser: Borax, Bleiborat, Zinkborat.

Die genannten Stoffe können viele andere, die für sich leichter kristallisieren, in ihre Schmelze aufnehmen, ohne daß ihre Kristallisationsfähigkeit beträchtlich zunimmt. Es sind das wieder in erster Linie Silicate, Borate, Phosphate und ähnliche. Sulfate und Chloride werden nicht aufgenommen. In den meisten Fällen bleibt dabei unbekannt, ob die Stoffe nur gelöst werden, oder ob sie sich chemisch fester binden. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen den glasigen Eigenschaften (Zähigkeit, Kristallisationsvermögen, Kristallisationsgeschwindigkeit) der Stoffe und der Änderung dieser Eigenschaften beim Zusammenschmelzen sind noch nicht aufgefunden worden.

Im folgenden soll das Verhalten der Stoffe beim Zusammenschmelzen zu Gläsern an einigen Beispielen erörtert werden.

Nach Versuchen, die im Jenaer Glaswerk angestellt, aber noch nicht veröffentlicht worden sind, scheint das Natronwasserglas aus Natriumdisilicat, das SiO_2 gelöst enthält, zu bestehen.

Natriummetasilicat ($Na_2O \cdot SiO_2$) kristallisiert beim Abkühlen leicht; die kein sichtbares Licht mehr ausstrahlende Masse kommt dabei wieder zum Erglühen. Wird es mit steigenden Mengen SiO_2 zusammengeschmolzen, so sinkt zunächst die obere Entglasungstemperatur, steigt aber bei weiterem Zusatz wieder an und erreicht mit der Zusammensetzung, die dem Disilicat ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) entspricht, ein Maximum. Durch weitere Erhöhung des SiO_2-Gehaltes wird die obere Entglasungstemperatur wieder erniedrigt, um schließlich von neuem nach der reinen SiO_2 zu anzusteigen. Vom Monosilicat an nimmt die Kristallisationsfähigkeit ab. Das Disilicat geht aber immer noch ziemlich leicht in den kristallinischen Zustand über. Von da an wird der glasige Zustand sehr beständig. Auf dem letzten aufsteigenden Teil der Entglasungskurve tritt wieder um so leichter Kristallisation ein, je höher der Gehalt an SiO_2 wird. Die Temperatur der 1 g-Zähigkeit steigt vom Disilicat an, während die Entglasungstemperatur bis zum Eutektikum sinkt; daher rührt die große Stabilität des amorphen Zustandes in diesem Gebiet.

Bis zum Disilicat löst sich die gepulverte kristallisierte Masse in Wasser leicht, aber unter Zurücklassung einer Trübung, die erst beim Eindampfen allmählich, aber vollkommen verschwindet. Ist der Gehalt an SiO_2 größer, als dem Disilicat entspricht, so löst sich die Masse auch beim Kochen und Eindampfen nicht mehr vollkommen; es bleibt SiO_2 — bei SiO_2-reichen Massen als Skelett in Gestalt der ursprünglichen Fragmente — zurück.

Die glasige Masse dagegen löst sich in Wasser zwar sehr langsam und mit steigendem SiO_2-Gehalt immer schwieriger, aber beim Erhitzen voll-

kommen bis zu ziemlich hohem SiO_2-Gehalt. Die im Glasfluß gelöste SiO_2 ist also leicht hydratisierbar. Die Flüssigkeit ist die Wasserglaslösung des Handels.

Auch in der Lösung des Wasserglases ist die Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2SiO_2$ als chemische Verbindung nachgewiesen worden. Kohlrausch[4]) fand, daß die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von NaOH durch Auflösen von SiO_2 abnimmt bis zur Zusammensetzung des Disilicats, und daß weitere SiO_2 ohne Einfluß bleibt. Demnach ist die überschüssige SiO_2 nicht in elektrolytischer Form gelöst. Nach Mylius[5]) bewirken NaCl und Eiweißlösung in konz. Wasserglaslösungen erst dann eine Fällung, wenn der Gehalt an SiO_2 den des Disilicats überschreitet.

Sehr SiO_2-reiches Natronsilicatglas besitzt bereits eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff des Wassers, bleibt aber immer hygroskopisch und scheidet leicht SiO_2 kristallinisch aus. Wird der Schmelze B_2O_3 zugeführt, so erhält man besser haltbare Gläser ohne hygroskopische Beschaffenheit, die weniger leicht entglasen.

Durch den B_2O_3-Zusatz wird die obere Entglasungstemperatur erniedrigt, die Temperatur der 1 g-Zähigkeit erhöht. Aus der entglasten Masse kann Na_2O mit der gebundenen SiO_2 und B_2O_3 mit H_2O ausgewaschen werden; kristallisierte SiO_2 bleibt zurück. Die chemische Widerstandsfähigkeit des Glases nimmt bei steigendem B_2O_3-Zusatz bis zu einem Maximum schnell zu, wird dann allmählich kleiner und nimmt dann plötzlich stärker ab, sobald mehr B_2O_3 vorhanden ist, als das vorhandene Na_2O zu Borax binden kann.

Die einfachste Deutung dieses Verhaltens ist die, daß B_2O_3 aus dem Natriumsilicat SiO_2 frei macht. Der Gehalt an ungebundener SiO_2 wird dadurch erhöht und damit die chemische Widerstandsfähigkeit vermehrt. Es bildet sich Natriumborat, das nicht hygroskopisch ist. Infolge der Erhöhung des Gehaltes an freier SiO_2 steigt die Zähigkeitstemperatur. Die Meinung, daß B_2O_3 das Glas leichter schmelzbar mache, ist also nicht in vollem Umfang richtig; die meisten B_2O_3-haltigen Gläser erweichen bei höherer Temperatur als die entsprechenden B_2O_3-freien.

Eine ähnliche Wirkung übt B_2O_3 auch in Silicatgläsern anderer Zusammensetzung aus.

Al_2O_3 verhält sich dem ersten Anschein nach ähnlich der B_2O_3: die Zähigkeitstemperatur und die chemische Widerstandsfähigkeit wird bei Al_2O_3-Zusatz zu Natronsilicatglasschmelzen erhöht, die obere Entglasungstemperatur erniedrigt; die chemischen Vorgänge sind aber ganz andere. Hier wird das Alkali mit steigendem Al_2O_3-Gehalt immer mehr durch chemische Bindung der lösenden Wirkung des Wassers — auch in der entglasten Substanz — entzogen. Es scheint sich ein Doppelsilicat von der Zusammensetzung des Albits ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) zu bilden.

Die Feldspate Albit und Anorthit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) sind die Endglieder einer isomorphen Mischungsreihe, deren mittlere Glieder um so leichter kristallisieren, je weiter sie sich vom Albitende entfernen. Die Zähigkeit der Schmelzen nimmt nach dem Albitende hin zu. Die Albitschmelze selbst besitzt bis zu hohen Temperaturen sehr große Zähigkeit; sie konnte noch nicht ohne katalytisch wirkende Mittel zum Kristallisieren gebracht werden[6]).

Die Eigenschaften der Al_2O_3-haltigen Natronsilicatgläser nähern sich um so mehr denen des glasigen Albits, je näher sie diesem in der Zusammen-

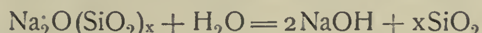
setzung kommen. Die Zwischenglieder der Reihe sind mehr oder weniger deutlich in den Al_2O_3-haltigen Natronkalkgläsern wieder zu erkennen.

Durch steigenden CaO-Zusatz zu SiO_2-reichen Natronsilicatglasschmelzen nehmen chemische Widerstandsfähigkeit und Stabilität des amorphen Zustandes zuerst zu, dann wieder ab. CaO bindet dabei natürlich SiO_2, wodurch die freie gelöste SiO_2 abnimmt. Bei niedrigem CaO-Gehalt scheidet sich beim Entglasen noch SiO_2 aus, bei hohem ist die Struktur der entglasten Substanz eine ganz andere; es ist in ihr von verschiedenen Seiten $CaSiO_3$ in Form von Wollastonit beobachtet worden. Zwischen diesen beiden Gebieten liegt das des gewöhnlichen Fensterglases, für das allgemein die Formel des Doppelsilicats $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ zugrunde gelegt wird und wahrscheinlich mit Recht, obwohl es noch nicht isoliert worden ist. Na_2O kann auch aus der entglasten Substanz nicht mehr mit Wasser und Säuren herausgelöst werden und die obere Entglasungstemperatur steigt um so höher, je mehr die Zusammensetzung des Glases dieser Formel sich nähert. Bei höherem CaO-Gehalt tritt neben dem Doppelsilicat noch $CaSiO_3$ auf, das durch Säuren leicht zersetzt wird.

Chemische Widerstandsfähigkeit. Alle alkalihaltigen silicatischen Gläser werden von Wasser angegriffen. Der Angriff ist kein einfacher Lösungsvorgang; es stellt sich dabei nicht ein Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Körper her. Dem Lösen geht vielmehr ein Hydratationsvorgang voraus, indem Wasser in die Glasmasse aufgenommen wird.

Das Wasser kann bei schlechten Gläsern bis ziemlich tief in die Masse eindringen, ohne daß sich die glasige Beschaffenheit ändert. Beim Erhitzen solcher Gläser werden ansehnliche Mengen der Masse durch das entweichende Wasser in Gestalt kleiner Schüppchen abgesprengt. Laboratoriumsgeräte aus schlechterem Glase, die längere Zeit mit H_2O oder feuchter Luft in Berührung waren, zeigen nach dem Erhitzen oft Risse. Kaliumsilicatglas mit hohem K_2O-Gehalt kann so viel H_2O aufnehmen, auch aus feuchter Luft, daß es wie eine zähe Flüssigkeit fließt, ohne das glasige Aussehen einzubüßen. Gepulvertes Wasserglas erhärtet nach dem Anfeuchten mit H_2O allmählich.

Der Zersetzungsvorgang ist am einfachsten beim Wasserglas ausgeprägt, das nach Mylius und Förster im Sinne der Gleichung



$$Na_2O(SiO_2)_x + H_2O = 2NaOH + xSiO_2$$

zerlegt wird. „Die Alkalilösung ist dabei niemals frei von SiO_2 zu erhalten; es löst sich um so mehr davon, je länger die Digestionsdauer, je höher die Temperatur und je konzentrierter die Lösung ist; daher gelingt es auch, durch Kochen mit wenig H_2O Wasserglas vollständig aufzulösen."

Alle alkalihaltigen Gläser werden durch H_2O in gleichem Sinne zersetzt. Bei widerstandsfähigeren Gläsern beschränkt sich die Alkaliabgabe auf die äußerste Schicht und ist nur sehr gering; es geht infolgedessen kaum SiO_2 in Lösung. Die äußerste Schicht wird alkaliärmer, weitere Mengen von H_2O können kaum noch eine Wirkung ausüben. (Verbesserung von Glasgeräten durch Auskochen und Ausdämpfen; widerstandsfähigere Beschaffenheit gebrauchter Gläser.)

Die Verwitterung des alkalihaltigen Glases wird durch die Feuchtigkeit der Luft verursacht. Solches Glas ist immer mit einer Feuchtigkeitsschicht bedeckt, die mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wechselt. Sie wird von Alkali, das durch den Verwitterungsvorgang

frei gemacht wird, erzeugt und enthält immer solches („Temporäre Wasserhaut“ von Warburg und Ihmori, trocknet über H_2SO_4 ab, während die „permanente Wasserhaut“ [gebundenes Wasser] erst beim Erhitzen bis gegen 500^0 vollständig entweicht). CO_2 wirkt nicht unmittelbar auf das Glas ein. Verwitterungsvorgang und Zersetzung durch H_2O sind ihrem Wesen nach gleichartig (Foerster). Temperaturerhöhung vergrößert die zersetzende Wirkung des Wassers wesentlich.

Wäßrige Säurelösungen, außer HF, wirken auf die gewöhnlichen Gläser durch ihren H_2O-Gehalt; die Säure neutralisiert das entstehende Alkali, die Gesamtwirkung ist daher, da eine alkalische Flüssigkeit, die beschleunigend auf den Hydratationsvorgang wirkt, nicht vorhanden ist, eine schwächere. Gläser mit außergewöhnlich hohem Gehalt an CaO, BaO, PbO und ähnlichen Oxyden werden durch Säuren verhältnismäßig leicht und vollständig zersetzt.

Siedende H_2SO_4 greift schwächer an als siedendes H_2O. Ihre Dämpfe bewirken bei höherer Temperatur ziemlich starke Zersetzung unter Bildung von Alkalisulfaten.

Metaphosphorsäure greift bei hoher Temperatur ebenfalls stark an unter Bildung von Silicophosphaten.

Wäßrige Alkalien üben eine viel stärkere Wirkung aus als H_2O. Sie lösen alle Bestandteile des Glases ungefähr gleichmäßig auf.

Von Salzlösungen wirken diejenigen am stärksten, die hydrolytisch abgespaltenes Alkali enthalten.

Zur Prüfung des Glases auf seine Widerstandsfähigkeit gegen die zersetzende Wirkung des Wassers wird die Webersche Salzsäureprobe angewendet, die ein brauchbares qualitatives Prüfungsmittel darstellt, und die Jodeosinprobe nach Mylius[42, 44]), die auch quantitative Bestimmungen ermöglicht.

Nach Weber wird die Glasprobe 24 Stunden lang feuchtem HCl-Dampf ausgesetzt. Nach dem Trocknen an der Luft zeigt sich bei schlechteren Gläsern ein reifartiger Anflug von Chloriden auf der Oberfläche.

Das nach Mylius[7]) benutzte Jodeosin (Tetrajodfluoreszein) wird gereinigt. Das Glas wird mit einer Lösung der gereinigten Substanz (0,5 im Liter) in wasserhaltigem Äther in Berührung gebracht, wobei das gelöste H_2O zersetzend auf das Glas einwirkt: es bildet sich eine alkalihaltige Feuchtigkeitsschicht. Das Alkali derselben verbindet sich mit einer äquivalenten Menge Jodeosin zu jodeosinsaurem Alkali, das, da in Äther unlöslich, als roter, im auffallenden Lichte grüner Überzug, auf dem Glase haftet. Zur Beurteilung der Farbstoffmenge kann die Schicht auf feuchtes Filtrierpapier abgedrückt werden: die Intensität der Färbung auf dem Papier gibt dann einen Anhaltspunkt für die Zersetzlichkeit des Glases. Genauer ist der kalorimetrische Vergleich der durch Abspülen mit alkalihaltigem H_2O gewonnenen gefärbten Flüssigkeit mit einer alkalischen Jodeosinlösung von bekanntem Gehalt. Die Prüfung wird am besten an frischen Bruchflächen vorgenommen.

Quarzglas[51]) wird weder von H_2O noch von wäßrigen Säuren, außer HF, angegriffen, auch nicht bei 100^0. Dasselbe gilt für konzentrierte H_2SO_4. Phosphorsäure ist bei 18^0 ohne Einfluß, bei 400^0 tritt starke Korrosion ein unter Bildung von Silicylphosphat. Beachtenswert ist die lösende Wirkung von Alkalien und alkalischen Salzen. Barytwasser bildete nach 6monatigem Stehen im Quarzglasgefäße Kristalle von Bariumsilicat.

Aus 30 proz. Kalilauge absorbiert Quarzglas, K_2O, das durch Auskochen mit Wasser wieder in Lösung gebracht werden kann; bei Natronlauge wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Auch organische Farbstoffe (Methylenblau, Kongorot, Rhodamin) werden an der Gefäßwand niedergeschlagen.

Bei hohen Temperaturen werden dem Quarzglas alle Oxyde — besonders die basischen — gefährlich. Von reinen Metallen wird es nicht angegriffen.

Quarzglas, wie auch silicatische Gläser sind in der Hitze für manche Gase durchlässig. Bei Anwendung des He als thermometrische Substanz in Quarzglasgefäßen erreichte der Druck bei 900^0 ein Maximum und sank dann kontinuierlich. Nach 6stündigem Erhitzen auf 1100^0 waren $^6/_7$ des Heliums verschwunden. Die Diffusion war bei 510^0 noch deutlich wahrnehmbar[8]). Auch H diffundiert leicht, weniger O und N.

Über die physikalischen Eigenschaften der Gläser sind eine große Anzahl von Untersuchungen ausgeführt worden. Da über die Chemie des Glases sehr wenig bekannt war, konnten Betrachtungen über die Beziehungen dieser Eigenschaften zu den das Glas zusammensetzenden Verbindungen nicht angestellt werden. Dagegen ist der Versuch, ihre Abhängigkeit vom prozentischen Gehalt an Oxyden darzustellen, verschiedentlich unternommen worden. Die Untersuchungen wurden meist an Gläsern ausgeführt, die im Jenaer Glaswerk für optische Zwecke geschmolzen worden waren. Soweit es ermöglicht werden konnte, ist deren prozentische Zusammensetzung in Tab. 1 aufgeführt worden, und zwar sind sie nach den angegebenen Prozentzahlen zusammengeschmolzen worden; der tatsächliche Gehalt kann also durch den Schmelzprozeß unbedeutende Verschiebungen erfahren haben. Die Tabelle ist durch einige Gebrauchsgläser anderer Herkunft, deren Zusammensetzung den Arbeiten von Mylius entnommen wurde, vervollständigt worden, so daß aus ihr ein ziemlich vollständiges Bild über die zurzeit in der Technik geschmolzenen Gläser — auch extremer Zusammensetzung — zu gewinnen ist. Von diesen besitzt das Glas von Stas, das nach seinen Angaben für seine Arbeiten eigens geschmolzen wurde, ein historisches Interesse. Tab. 2 gibt die durch Messung erhaltenen Werte der physikalischen Eigenschaften wieder. Tab. 3 enthält für einige Eigenschaften die den Oxyden eigentümlichen Konstanten, die nach der unten angegebenen Weise erhalten wurden. Mit deren Hilfe lassen sich die Werte für die entsprechenden Eigenschaften aus der prozentischen Zusammensetzung berechnen

Die hierhergehörigen, ebenso wie die auf die chemische Widerstandsfähigkeit bezüglichen Arbeiten sind, soweit sie bis 1899 erschienen sind, in Hovestadt, Jenaer Glas, bei G. Fischer in Jena, ausführlich behandelt.

Die Lichtabsorption des ungefärbten Glases ist um so geringer, je reiner die Rohmaterialien des Glassatzes waren und je sorgfältiger der Schmelzprozeß geleitet wurde. Ein aus den Rohmaterialien und aus dem Schmelzgefäß stammender Eisengehalt erteilt dem Glase eine geringe Färbung, die man oft durch Zusatz von Entfärbungsmitteln zu dem Gemengesatz zu beseitigen sucht. Als Entfärbungsmittel werden die Oxyde des Mn, Ni, Co — auch Se — in Verbindung mit Oxydations- oder Reduktionsmitteln angewendet. Sie wirken durch Erzeugung einer komplementären Färbung neutralisierend auf die zu beseitigende. Gläser mit hohem Pb-Gehalt besitzen eine schwache gelbe Färbung, die nach Beck[9]) von einer thermolytischen Dissoziation $Pb(SiO_3)_x = PbO + xSiO_2$ herrührt. Beim Erhitzen nimmt die Intensität dieser Färbung stark zu.

Tabelle 1.

Nr. des Glases	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al_2O_3	As_2O_5	Mn_2O_3	Bemerkungen
1		71,8		5,8								22,4			
2		64,0		6,0								30,0			
3		69,1			8,0				4,7			18,0	0,2		
4		41,0								59,0					
5		42,8									52,0	5,0	0,2		
6		56,0									32,0	12,0			
7	4,0	54,5				4,0				12,0	11,5	14,0			
8		3,0	70,5			12,0	4,0					10,0	0,5		
9		3,0	59,5						28,0			8,0	1,5		
10		3,0	56,0						38			1,5	1,5		
11		3,0	69,5			12,0	4,0					10,0	1,5		
12	70,6				17,0					12,0			0,4		
13	54,8					28,0				17,0			0,2		
14	68,1	3,5			5,0	16,0				7,0			0,4		
15	58,8				10,0	14,0				8,0	6,0	4,0	0,2		
16	57,0				13,0	13,0				5,0		12,0			
17	51,0					32,0			5,0	12,0					
18	67,7	8,0			10,0		5,0			9,0			0,3		
19	67,3	2,0			14,0			7,0		7,0		2,5		0,2	Jenaer Normalglas 16III
20	58,7					33,0		8,0					0,3		
21	69,7					25,0		5,0					0,3		
22	73,2				18,5			8,0					0,3		
23	70,6				2,0	16,0		11,0					0,3	0,1	
24	74,6				9,0	11,0		5,0					0,3	0,1	
25	69,1	2,5			4,0	16,0		8.0					0,4		
26	64,3				3,0	20,0		11,0				1,5	0,2		
27	73,8				10,5			7,0		5,0		3,5		0,2	
28	71,7				10,0	13,0		3,0				2,0	0,3		
29	64,3				9,0	15,0		9,0				2,5	0,2		
30	77,0				5,0	7,7		10,3							Glas nach Stas
31	78,3				1,4	13,3		6,8				0,5			Böhmisches Glas

Nr. des Glases	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al_2O_3	As_2O_5	Mn_2O_3	Bemerkungen
32	71,5				14,3	7,1	0,2	6,7				0,4		0,2	Thüringer Glas
33	70,4				16,5	6,6		3,5				3,0		0,3	
34	74,9				16,7			7,5				0,8			Fensterglas
35	71,2				13,5			13,4				1,6			
36	34,5	10,1							42,0	7,8		5,0	0,5	0,1	
37	51,3	14,0							25,0	5,0		4,5	0,2		
38	48,1	4,5			1,0	7,5			28,3	10,1			0,4	0,1	
39	51,7				1,5	9,5			20,0	7,0	10,0		0,3		
40	64,6	2,7			5,0	15,0			10,2	2,0			0,4	0,1	
41	20,0										80,0				
42	21,0										79,0				
43	28,4					2,5					69,0		0,1		
44	29,3					3,0					67,5		0,2		
45	44,2				0,5	8,0					47,0		0,2	0,1	
46	41,0					7,0					51,7		0,2	0,1	
47	54,8				6,0	11,5					25,0	2,5	0,2		
48	43,0				8,0	11,0					34,0	4,0			
49	54,2	1,5			3,0	8,0					33,0		0,2	0,1	
50	26,5	29,0			0,5	1,0					34,0	9,0			
51	32,75	31,0			1,0	3,0					25,0	7,0	0,25		
52	67,9				16,8					5,8	8,1	1,0	0,3	0,1	
53	67,4				16,0					3,6	13,0				
54	56,0				0,6	12,1					31,2			0,06	Bleikristallglas
55	61,6				23,0							15,0	0,3	0,1	
56	55,0				14,0	14,0						17,0			
57	71,0	14,0			10,0							5,0			
58	70,2	12,0			10,3		3,0					4,5			
59	72,0	12,0			11,0							5,0			Jenaer Borosilicatgl. 59III
60	64,4	12,0			8,0		11,0					4,5		0,1	
61	70,4	7,5			5,3	14,5		2,0					0,2	0,1	
62	68,3	10,0			10,0	9,5				2,0			0,2		
63	69,5	2,0			7,0	16,0					2,5	2,5	0,4		

Tabelle 2.

Nr. des Glases	Spez. Gewicht	Zugfestigkeit kg/mm²	Druckfestigkeit kg/mm²	Elast.-Koeff. kg/mm²	Elastizitätszahl	Kompressionsmodul	Torsionsmodul	Eindringungsmodul	Härte	Spez. Wärme	Wärmeleitungsvermögen Paalhorn	Wärmeleitungsvermögen Focke	Ausdehnung $3\alpha \cdot 10^7$	Therm. Widerstands-Koeff. $^1/_3$ F.
1										0,2318				
2													168	
3	2,243	5,76	81,2	4906	0,274	3470	1840	4975	219	0,2182		1,93	202	3,45
4	3,527				0,319	7520	3100			0,1644			110	
5	3,691									0,1359				
6													161	
7											1,470			
8	2,588									0,1901				
9	3,070	7,63	75,0	6373	0,253	4270	2530	6811	217	0,1589		1,82	261	2,51
10	3,238									0,1464				
11	2,588	5,56	71,7		0,235	4260	2750				1,409	1,97		1,49
12	2,572	8,51	97,8	6766	0,226	4030	2700	6796	272			2,46		3,23
13	2,668	8,32	73,9	5843	0,261	4080	2320					2,02		2,47
14													275	
15													324	
16													337	
17											1,304			
18				7401										
19	2,585			7465	0,228	4530	3010	7792	266	0,1988		2,44	241	3,18
20	2,518	7,82	68,3	6014	0,253	4060	2400	6197	278	0,1887		2,13		1,77
21													305	
22													290	
23											1,952			
24				6572	0,221	3920	2690					2,40		
25													265	
26													292	
27	2,479	8,35	112,9	7314						0,1958				3,48
28													300	
29													314	
30	3,532	7,52	84,0	7992	0,271	5800	3140	8192	316		1,610	2,04		2,79

Nr. des Glases	Spez. Gewicht	Zugfestigkeit kg/mm²	Druckfestigkeit kg/mm²	Elast.-Koeff. kg/mm²	Elastizitätszahl	Kompressionsmodul	Torsionsmodul	Eindringungsmodul	Härte	Spez. Wärme	Wärmeleitungsvermögen Paalhorn	Wärmeleitungsvermögen Focke	Ausdehnung $3\alpha \cdot 10^7$	Therm. Widerstands-Koeff. ⅓ F.
37	2,848									0,1617			137	4,84
38				7416	0,252	4990	2960							
39													270	
40	2,580	6,76	91,6	6599	0,231	4100	2690					2,27		2,32
41	5,944	3,53	60,6		0,261	3550	2020	5588	183			1,60	280	1,17
42											1,083			
43													241	
44	4,731	5,32	67,3	5477	0,239	3510	2220	5871	210			1,72		1,96
45	3,578	6,07	77,5									2,04		2,49
46	3,879	5,39	84,3	5461	0,224	3300	2230	5953	173			2,00		2,14
47													305	
48													328	
49				6097	0,222	3660	2500					2,19		
50											1,650			
51	2,758	6,12	105,7	5468	0,250	3650	2190	5677	244			2,10	157	4,10
52	2,629	6,79	99,0	6638						0,1907		2,41		2,45
53											1,861			
54	3,578									0,1257				
55											1,972			
56	2,480									0,2044				
57	2,370	6,95	126,4	7563	0,197	4020	3050	7599	274	0,2038	2,267	2,71		3,56
58	2,378	8,16	99,3	7180										4,06
59	2,370												177	3,90
60	2,424									0,2086				
61				7461								2,50		
62													239	
63				6338	0,221	3790	2600					2,37		

Tabelle 3.

	Konstanten zur Berechnung			
	des spez. Gewichts	der Zugfestigkeit	der Druckfestigkeit	der thermischen Ausdehnung
SiO_2	2,3	0,09	1,23	0,8
B_2O_3	1,9	0,065	0,9	0,1
ZnO	5,9	0,15	0,6	1,8
PbO	9,6	0,025	0,48	3,0
MgO	3,8	0,01	1,1	0,1
Al_2O_3	4,1	0,05	1,0	5,0
As_2O_5	4,1	0,03	1,0	2,0
BaO	7,0	0,05	0,05	3,0
Na_2O	2,6	0,02	0,02	10,0
K_2O	2,8	0,01	0,05	8,5
CaO	3,3	0,20	0,2	5,0
P_2O_5	2,55	0,075	0,76	2,0
Li_2O				2,0

Die Färbung der ausgesprochenen Farbgläser wird erzeugt 1. durch Oxyde bezw. Silicate von Metallen, deren Salze in wäßriger Lösung ebenfalls gefärbt sind; 2. durch Sulfide und Selenide und 3. durch Metalle in kolloidaler Form. In Tab. 4 ist die Wirkung der färbenden Oxyde angegeben, zum Teil in Durchlässigkeitsfaktoren für bestimmte Wellenlängen, die in der optischen Werkstätte von C. Zeiß von Henker ermittelt worden sind.

Die Wirkung hängt nicht allein vom färbenden Bestandteil, sondern auch von den übrigen Komponenten des Glases ab. NiO färbt das eine Mal gelbbraun, das andere Mal dunkelviolett; Natrongläser werden rotbraun oder rotviolett gefärbt, Kaligläser violett (Zsigmondy[10])).

Die Farbe des Goldrubinglases wird durch kolloidales Au verursacht. Au wird dem Glassatz in Form eines gelösten Salzes zugefügt. Nach dem Schmelzen ist das Glas farblos und optisch leer, seine Färbung erhält es erst durch Anlaufen, d. h. dadurch, daß es einige Zeit bis nahe zum Erweichen wieder erwärmt wird, oder durch langsames Abkühlen. Je nach der Behandlung kann die Farbe rot, violett, blau sein; im reflektierten Licht kann es klar oder grünlich, gelb bis bräunlich getrübt erscheinen[11]).

Kolloidales Ag erteilt dem Glas eine gelbe Färbung. Meist wird sie durch Lasieren erzeugt: die Oberfläche des fertig bearbeiteten Glases wird mit einer Ag-haltigen Schicht von Ton, Ocker oder dergl. gleichmäßig überzogen und bei einer Temperatur, bei der das Glas noch nicht weich wird, eingebrannt. Ton, Ocker usw. sind dabei indifferentes Verdünnungs- und Verteilungsmittel. Nach dem Entfernen der Schicht erscheint das Glas an der Oberfläche gelb gefärbt.

Cu-Rubinglas wird auf ähnliche Weise wie das Au-Rubin gewonnen. Hier ist jedoch ein Reduktionsmittel (z. B. metallisches Sn oder Fe) erforderlich. Die Farbe entsteht ebenfalls erst durch Anlaufen oder beim langsamen Abkühlen. Es ist dann so intensiv rot gefärbt, daß es meist nur in dünner Schicht über ein anderes farbloses Glas, als Überfangglas, in Anwendung kommt.

Hämatinon ist ein zinnoberrotes undurchsichtiges Kupferglas, Aventurin ein ähnliches, mit metallisch glänzenden Flitterchen durchsetztes Glas; ihre Herstellungsverfahren, die verloren gegangen waren, wurden von Pettenkofer wieder aufgefunden.

Tabelle 4.

Art des Glases	Fabrik-Nr.	Farbe des Glases	Durchlässigkeitsfaktoren für die Wellenlängen												
			644	578	546	509	480	436	405	384	361	340	332	309	280
Kupferrubin	F 2745	tiefrot	0,723	0,390	0,465	0,472	0,446	0,432	0,430	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	
Selenrubin	F 4512	rot	0,939	0,0498	0,0179	0,0018	0,00031	0,00003							
Goldrubinglas	459^{III}	rot													
Uranglas	454^{III}	hellgelb													
Uranglas	455^{III}	hellgelb, stark fluoreszierend													
Nickelglas		hellgelbbraun	durchlässig für Rot, Gelb, Grün												
Nickelglas	450^{III}	dunkelviolett	durchlässig für Violett zwischen G und H und das äußerste Rot												
Chromglas	414^{III}	grün													
Kupferchromglas	436^{III}	grasgrün	0,148	0,470	0,648	0,436	0,379	0,012	0,000						
Kupferglas		grün	Grün, Gelb, etwas Rot und Blau durchlassend												
Kupferglas		blau	Grün, Blau, Violett durchlassend												
Blau-Uviol (Co_2O_3)	F 3653		0,00001	0,0064	0,029	0,025	0,114	0,653	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,814	0,179
Kobaltblau	F 3654	blau, durchlässig für das äußerste Rot	0,00	0,035	0,040	0,145	0,441	0,846	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,581	0,027
Blauviolett (Co_2O_3)	F 3873		0,00	0,0095	0,012	0,177	0,503	0,728	0,691	0,586	0,362	0,103	0,00	0,00	
Didymglas	F 3728	mit starker Bandenabsorption, rötlich	0,968	0,715	0,924	0,584	0,515	0,578	0,820						
Neutralschwarz ($FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot Co_2O_3$)	F 3815		0,353	0,346	0,366	0,348	0,341	0,300	0,150	0,059	0,018	0,0	0,0	0,0	

Die Färbung des Cu-Rubinglases wird von einigen (Pettenkofer) als von Cu_2O herrührend betrachtet, nach anderen (Ebell) rührt sie von kolloidalem Cu her. Es scheinen Beziehungen zu den Metallnebeln in geschmolzenen Metallsalzen zu bestehen (Lorenz[13]). Paal und Leuze[14]) stellten rotes Kupferhydrosol dar, das in der Farbe dem Kupferrubin gleicht und als eine Stütze für die Anschauung von der metallischen Natur des Rubinfarbstoffes angesehen wird.

Sulfide werden vom Glase als solche gelöst. Beim langsamen Erkalten oder beim Wiedererwärmen nehmen die Farben an Intensität zu und die Sulfide können in mehr oder weniger feiner Verteilung wieder ausgeschieden werden. Sie färben meist gelb, braun, rötlich. Selenglas — besser wohl Selenidglas — (Selenrubin) ist rot.

Im ultravioletten Teil des Spektrums nimmt die Absorption der gewöhnlichen Gläser schnell zu. Die Durchlässigkeit der besten Krongläser in 10 mm dicker Schicht hört etwa bei der Wellenlänge 305 $\mu\mu$ auf. Flintgläser absorbieren bis in den sichtbaren Teil hinein, und zwar nimmt die Absorption mit dem Gehalt an PbO und damit bei den gewöhnlichen Flintgläsern auch mit dem Brechungsvermögen schnell zu. Zschimmer[15]) gelang es nach einem besonderen Verfahren, Gläser (Jenaer U-V-Gläser) herzustellen, die in 10 mm dicker Schicht bei 305 $\mu\mu$ noch etwa 50 Proz. und in 1 mm dicker Schicht noch 50 Proz. bei 280 $\mu\mu$ durchlassen. Ein Violett-U-V-Glas absorbiert den sichtbaren Teil bis zum Blau, während es in 1 mm dicker Schicht 280 $\mu\mu$ noch gut hindurchläßt.

Glasige SiO_2 läßt in 2,81 mm dicker Schicht bei 210 $\mu\mu$ noch 56 Proz. hindurch, unterhalb 200 $\mu\mu$ nichts mehr (Pflüger). Nach Zschimmer[16]) ist glasige B_2O_3 bis 186 $\mu\mu$ in 3 mm dicker Schicht durchlässig. Beim Zusammenschmelzen mit Metalloxyden wird die Durchlässigkeit vermindert; es wirkt dabei Na_2O stärker als K_2O, am stärksten PbO.

Im Ultrarot untersuchte Rubens[17]) eine Anzahl optischer Gläser. Zsigmondy[18]) stellte fest, daß Eisenoxydulglas für Wärmestrahlen vollkommen undurchlässig ist, während Eisenoxyd keine besondere Wirkung in dieser Hinsicht ausübt. Die Eisensalze in Gläsern verhalten sich also wie die Eisensalze in wäßrigen Lösungen.

Über den Zusammenhang der Brechungsexponenten und der Dispersionen gibt die graphische Darstellung eine Übersicht. Zschimmer[19]) bringt den Brechungskoeffizienten mit der chemischen Zusammensetzung in Beziehung und kommt zu folgenden Schlüssen. Der Brechungskoeffizient der glasigen B_2O_3 ($n_D = 1{,}462$) und der glasigen SiO_2 ($n_D = 1{,}4585$) oder eines Alkalisilikatglases wird durch Metalloxyde erhöht, und zwar um so mehr, je größer der Gehalt an Metalloxyden und je größer das Atomgewicht des zugehörigen Metalles ist. Durch Eintritt von B_2O_3 in Alkalisilikatglas steigt er zuerst an, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder bis unter den ursprünglichen Wert.

Bei steigender Temperatur nehmen die Brechungsexponenten teils zu, teils ab, während die Dispersionen wachsen. Pulfrich[20]) errechnete mit Hilfe der drei gebräuchlichen Formeln für die Refraktionskonstante $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d}$ die durch die Dichteänderungen zu erwartende Abnahme der Brechungsexponenten. In allen Fällen war der beobachtete Einfluß geringer als der berechnete, wonach es wahrscheinlich wird, daß auch in den

Gläsern, deren Brechung mit steigender Temperatur abnimmt, eine Ursache mitwirkt, die für sich eine Vergrößerung der Brechung hervorrufen würde. Diese Ursache dürfte in der oben erwähnten thermolytischen Dissoziation zu suchen sein.

Untersuchungen über eine Anzahl mechanischer Eigenschaften sind von Winkelmann und Schott und im Anschluß daran von einigen anderen Forschern angestellt worden. Es wurde versucht, die Ergebnisse in der unten angegebenen Weise als lineare Funktion der prozentischen Zusammensetzung darzustellen.

Spez. Gewicht[21]). Aus der Gleichung

$$\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} + \ldots = \frac{100}{s},$$

worin a_1, a_2, a_3 ... die Prozentsätze der im Glase enthaltenen Oxyde, z_1, z_2, z_3 ... den Oxyden eigentümliche Konstanten, s das spezifische Gewicht

Fig. 1.

des Glases bedeutet, wurden die z-Werte berechnet, die kleiner gefunden wurden als die spez. Gewichte der freien Oxyde. Bei der Vereinigung der Bestandteile tritt also eine Volumverminderung ein. Werden umgekehrt aus den z-Werten nach obiger Gleichung die spez. Gewichte berechnet, so beträgt der Unterschied zwischen „beobachtet" und „berechnet" im Mittel 1,5 Proz. und steigt bis 4 Proz.

Die Zugfestigkeit[22]) wurde an Stäbchen von quadratischem Querschnitt bestimmt, in deren Mitte flache Höhlungen mittels eines Zylinders in der Längsrichtung des Stäbchens eingeschliffen waren. Die Schleifflächen waren ebenfalls in der Längsrichtung poliert. Die Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wurde durch die Formel

$$P = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \ldots$$

darzustellen versucht. Es bedeuten P die Zugfestigkeit, a_1, a_2, a_3 ... die Prozentsätze der glasbildenden Oxyde, y_1, y_2, y_3 ... Konstanten der Oxyde. — Die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten betragen

etwa 8 Proz. im Mittel und steigen bis 18 Proz. In der Tabelle sind die höchsten beobachteten Werte als die wahrscheinlichsten angegeben.

Druckfestigkeit[23]). Dem Würfel sich nähernde Säulen von etwa 6 mm Kantenlänge wurden zwischen harten Stahlplatten dem ansteigenden Druck unterworfen, bis sie plötzlich zu Staub zersprengt wurden. Der in diesem Augenblick herrschende Druck, nicht der, bei welchem der erste Riß entstand, wurde als maßgebend angenommen. Die Beziehung zur chemischen Zusammensetzung wurde durch dieselbe Formel wie die Zugfestigkeit dargestellt. Die berechneten Werte weichen im Mittel 6,5 Proz. von den beobachteten ab, im Höchstfall 17 Proz.

Elastizitätskoeffizient[24]). Die Biegungsbeobachtungen wurden nach der Methode von König angestellt an Stäben von rechteckigem Querschnitt, deren Enden auf Schneiden ruhten und die in der Mitte belastet waren. Zur Darstellung der Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung diente wieder dieselbe Formel wie bei der Zugfestigkeit. Befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten wurden jedoch erst dann erhalten, als die Gläser in Gruppen verwandter Zusammensetzung geteilt und die Konstanten x für jede Gruppe besonders berechnet wurden.

Härte und Eindringungsmodul[25]). Härte ist nach Auerbach „derjenige Einheitsdruck im Mittelpunkte der durch den Druck einer Linse vom Radius 1 gegen eine Ebene erzeugten Druckfläche, bei welchem entweder eine Unstetigkeit einzutreten beginnt oder dem sich das Material bei wachsender Beanspruchung anpaßt". Beide bestimmte Auerbach durch Gegeneinanderpressen einer ebenen Platte und einer sphärischen Linse aus demselben Material. Es entsteht dabei eine kreisrunde Druckfigur, die sich bei steigendem Druck vergrößert; nach Überschreitung der Festigkeitsgrenze tritt ein kreisrunder Sprung auf.

Der Versuch, die Härte als lineare Funktion der chemischen Zusammensetzung darzustellen, hatte ein unbefriedigendes Ergebnis.

Der Eindringungsmodul (E′) tritt auf, wenn zwei Körper gegeneinander drücken. Er wird dargestellt durch die Gleichung $E' = \frac{E}{1-\mu^2}$, worin E den Elastizitätskoeffizienten, μ die Elastizitätszahl bedeutet.

Die Elastizitätszahl bestimmte Straubel[26]) durch Messung der Deformationen, die ein Glasstreifen von rechteckigem Querschnitt erfährt, wenn er gekrümmt wird. Die Deformationen wurden an den Interferenzerscheinungen gemessen, durch welche sie sichtbar gemacht worden waren.

Auch hier wurde der Versuch gemacht, die Elastizitätszahl als lineare Funktion der prozentischen Zusammensetzung darzustellen. Die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten betragen im Mittel 1,7 Proz., im Höchstfall 5,6 Proz.

Mit Hilfe der Gleichungen $C = \frac{E}{3(1-2\mu)}$ und $T = \frac{E}{2(1+\mu)}$, worin E den Elastizitätskoeffizienten und μ die Elastizitätszahl bedeutet, berechnete Straubel den Kompressionsmodul C und den Torsionsmodul T.

Die spez. Wärme wurde von Winkelmann[27]) nach der Methode von Regnault bestimmt. Wurden zur Berechnung der spez. Wärme der Gläser statt der berechneten spez. Wärmen der freien Oxyde die beobachteten Werte benutzt, so ließ sich eine viel weitergehende Übereinstimmung zwischen be-

obachteten und berechneten Werten erzielen. Die Abweichungen betrugen rund 1 Proz. — Ein Zusammenhang der spez. Wärme und der Wärmeleitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden.

Wärmeleitung, von Paalhorn[28]) mit der Leitungssäule nach Christiansen bestimmt (die Werte beziehen sich auf Temperaturen in der Nähe von 25^0) und von Focke[29]) nach der Sénarmontschen Isothermenmethode; die Zahlen beziehen sich auf etwa 40^0 (sie sind in absolutem Maße in g/cm·sec ausgedrückt und mit 10^3 multipliziert). Die von den beiden Beobachtern gefundenen Werte stimmen wenig gut überein. Beide bringen wieder die Wärmeleitung mit der prozentischen Zusammensetzung in der oben beschriebenen Weise in Beziehung. Bei Focke stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten gut überein, weniger bei Paalhorn. Später führt Winkelmann[30]), durch theoretische Erwägungen geleitet, anstatt der Gewichtsprozente die Volumprozente in die Rechnung ein und erhält damit viel bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von Paalhorn. Krüger[31]) bestimmte den Einfluß der Temperatur auf die Wärmeleitung und stellte fest, daß sie um 0,031—0,045 Proz. pro Grad Temperatursteigerung abnimmt.

Die thermischen (kubischen) Ausdehnungskoeffizienten, die von verschiedenen Beobachtern meist nach der Methode von Abbe-Fizeau bestimmt worden waren, veröffentlichte Schott in einem Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes, Berlin 1892. Die in der Tab. 2 angegebenen Werte sind mit 10^7 multipliziert und gelten für Temperaturen in der Nähe von 50^0. Für einige Glasarten bekannter Zusammensetzung ermittelte Regnault die Ausdehnungskoeffizienten[32]). Winkelmann und Schott[33]) haben in der üblichen Weise die Beziehungen zur prozentischen Zusammensetzung festzustellen gesucht. Die berechneten Werte weichen im Mittel um 4,8 Proz., im Höchstfall um 11 Proz. von den beobachteten ab. Die Koeffizienten, die nach Multiplikation mit den Prozentsätzen der Oxyde die Werte von $3\alpha \cdot 10^7$ ergeben, sind in Tab. 3 angegeben.

Thermischer Widerstandskoeffizient. Wird ein erwärmter Glaskörper von einiger Größe plötzlich abgekühlt, so treten in seiner Masse Zugspannungen auf, die bei genügender Größe der Temperaturunterschiede so groß werden können, daß die Zugfestigkeit (P) des Glases überschritten und der Körper zersprengt wird. Die Größe der Spannung hängt außer vom Temperaturunterschied vom Wärmeleitungsvermögen (K), von der spez. Wärme (c), von der Dichte (s), vom Elastizitätskoeffizienten (E) und vom Ausdehnungskoeffizienten (α) ab. Winkelmann und Schott[34]) berechneten nach der Formel $F = \frac{P}{\alpha E}\sqrt{\frac{K}{s \cdot c}}$ den thermischen Widerstandskoeffizienten (F) für eine Reihe von Gläsern. Die experimentelle Prüfung wurde so ausgeführt, daß die polierten Glaswürfel, die auf gemessene Temperatur erwärmt waren, plötzlich in kaltes Wasser getaucht wurden. Die Ordnung der Gläser nach der Temperaturdifferenz, die sie, ohne zu zerspringen, noch ertragen konnten, ergab im allgemeinen dieselbe Reihenfolge, wie die Ordnung nach F. Das Glas Nr. 9 sprang bei einer geringeren Temperaturdifferenz als alle anderen, es fiel also ganz aus der Reihe heraus.

Thermometrische Eigenschaften. Weber[35]) untersuchte zahlreiche Gläser auf ihre Depression (die Erniedrigung des Eispunktes, die ein Thermometer erfährt, wenn es vorher auf höhere Temperatur erhitzt worden war) und kommt zum Ergebnis, daß die Zusammensetzung einen maßgebenden Einfluß auf die Depressionserscheinungen ausübt. Ungünstig erwiesen sich die damals viel gebrauchten, leicht schmelzenden Alkalikalkgläser, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an SiO_2 und CaO dagegen günstig. Weitere Untersuchungen sind von der Normal-Eichungskommission in Berlin gemeinsam mit dem glastechnischen Laboratorium in Jena unternommen worden, über die Wiebe[36]) berichtete. Hierdurch wurde festgestellt, daß die Depression vorwiegend durch das Verhältnis Na : K bestimmt wird; gute Thermometergläser dürfen nur ein Alkali enthalten. Ein weiteres Ergebnis der Versuche war das Normal-Thermometerglas mit der Fabriknummer 16 III, das vom Jenaer Glaswerk nach Vereinbarung mit der Phys.-techn. Reichsanstalt in immer gleichbleibender Zusammensetzung (Nr. 19 der Tab. 2) geschmolzen wird. Außerdem wird, besonders für hochgradige Thermometer, das Borosilikat-Thermometerglas 59 III (Nr. 59 der Tab. 2) regelmäßig hergestellt, dessen thermometrische Eigenschaften ebenfalls von der Phys.-techn. Reichsanstalt eingehend untersucht worden sind und das sich dadurch auszeichnet, daß daraus angefertigte Thermometer mit dem Luftthermometer nahezu vollkommen übereinstimmen.

Der Spannungszustand wird durch lokale Dichteunterschiede in der sonst homogenen Masse verursacht. Infolge dieser nach Ausgleichung strebenden Unterschiede bilden sich Zug- und Druckkräfte aus. Beim Erkalten einer kugelförmigen weichen Glasmasse erstarrt die äußerste Schicht zuerst, und zwar mit dem spez. Volumen, das seiner Temperatur entspricht. Die innere Masse hat beim Abkühlen das Bestreben, einen kleineren Raum einzunehmen, wird aber durch die starre Außenschicht daran verhindert. Die innere Masse ist daher gedehnt, die äußere Schicht infolge Gegenwirkung seitlich zusammengepreßt.

Alle Eigenschaften, die mit der Dichte und mit den obigen Kräften in Beziehung stehen, werden natürlich durch Spannungen beeinflußt (z. B. Lichtbrechung, thermische Ausdehnung, Zugfestigkeit u. a.).

Glasgegenstände sind immer gespannt, wenn sie nicht sehr langsam und gleichmäßig abgekühlt wurden. Die letzten Reste der Spannung aus dickeren Schichten zu entfernen gehört zu den schwierigsten Problemen der optischen Glasschmelzerei.

Fast alle Glasgegenstände werden nach ihrer Herstellung, um ihre Selbstzertrümmerung infolge zu großer Spannung zu vermeiden, gekühlt, d. h. sie werden wieder beinahe bis zum Erweichen angewärmt und hierauf langsam und möglichst gleichmäßig abgekühlt. Röhren werden in der Regel nicht gekühlt, da sie im Spannungszustand mechanisch und gegen Temperaturwechsel widerstandsfähiger sind. Nach Schott[37]) sind gekühlte Glasröhren zu Wasserstandsgläsern für Dampfkessel unbrauchbar, da sie infolge des großen Temperaturunterschiedes innen und außen in einen Spannungszustand versetzt werden, wodurch auf der Außenseite eine Dehnungsschicht entsteht; gedehnte Schichten sind aber von erstaunlicher Empfindlichkeit. Ungekühlte Röhren haben auf der Außenseite eine Kompressionsschicht, während die empfindliche Dehnungsschicht sich im Innern befindet.

Schott gelang es, im Verbundglas diese Dehnungsschicht nach innen noch mit einer Kompressionsschicht zu bedecken, wodurch eine beträchtliche Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und gegen Druck erzielt wurde. Solche Röhren werden aus zwei Glasarten verschiedener thermischer Ausdehnung gezogen, wobei das Glas mit dem kleineren Ausdehnungskoeffizienten nach innen zu liegen kommt.

Unter dem Namen Hartglas kam ein durch Eintauchen des noch glühenden Gegenstandes in erhitztes Öl schnell und möglichst gleichmäßig gekühltes Glas auf den Markt, das seinerzeit infolge seiner thermischen und mechanischen Eigenschaften Aufsehen erregte, aber wegen Fabrikationsschwierigkeiten und häufig vorkommender Selbstzertrümmerung bald wieder verschwand.

Zusammensetzung der gewöhnlichen Gläser. Fenster- und Spiegelglas ist ein Natronkalkglas, dessen Zusammensetzung annähernd der „Normalformel" $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ entspricht. Für feineres Geschirr (Kristall), besonders für geschliffenes, wird Kalikalk- und Kalibleiglas verwendet. Beim Flaschenglas, wo es auf Farblosigkeit nicht ankommt, sucht man an Alkali möglichst zu sparen. Es enthält mehr Kalk als Fensterglas, meist größere Mengen Al_2O_3 und immer Eisenoxyde, die in Verbindung mit SiO_2 leicht schmelzen und daher als Flußmittel anstatt Na_2O dienen. Das vielfach zu chemischen Geräten benutzte Glas vom Thüringer Wald ist alkalireich und enthält K_2O und Na_2O. Seine Verarbeitungsfähigkeit vor der Lampe verdankt es sowohl einem Gehalt an Al_2O_3 als auch dem verhältnismäßig hohen Alkaligehalt. Gläser von der Zusammensetzung des Fensterglases entglasen beim Bearbeiten vor der Lampe. Flaschenglas und die meisten Jenaer Gläser sind ausgesprochene Mischgläser, deren Zusammensetzung sich keiner „Normalformel" fügt.

Getrübte Gläser (Milchglas, Opalglas usw.). Die Trübung kann durch Kristallausscheidung entstehen, oder sie tritt dann auf, wenn aus der Schmelzflüssigkeit sich eine andere, mit der ersteren nicht mischbare, sich in Tröpfchen fein verteilt, ausscheidet, so daß eine emulsionsähnliche Mischung entsteht. Die erste Art liegt im Reaumurschen Porzellan vor, das beim längeren Erhitzen aus gewöhnlichem Glas durch Kristallisation entsteht, aber nur noch ein historisches Interesse besitzt. Eine emulsionsartige Mischung scheint wenigstens das im Jenaer Glaswerk mit Calciumphosphat geschmolzene Milchglas zu sein. Mit dem Mikroskop betrachtend, erkennt man darin eine glasige Grundmasse, in der zahlreiche durchsichtige Kügelchen zerstreut sind; eine Glasmischung ähnlicher Zusammensetzung trennte sich beim Schmelzen in zwei Schichten, die feuersteinartig getrübt erstarrten und sich nach dem Erkalten ohne Anwendung von Gewalt glatt voneinander abnehmen ließen. Getrübte Gläser anderer Zusammensetzung sind daraufhin wohl nicht näher untersucht worden.

Natronkalkgläser, die viel SiO_2 und wenig Na_2O enthalten, scheiden bei niedrigem CaO-Gehalt leicht SiO_2 kristallinisch ab; bei höherem CaO-Gehalt bilden sich Kristalle ganz anderer Art, die jedenfalls aus einem Kalksilikat bestehen. Beide Gebiete werden durch ein anderes verbunden, in welchem das Glas sich beim Abkühlen trübt. Beim schnellen Abkühlen bleibt es vollkommen klar, langsam abgekühlt oder beim Wiederanwärmen (Anlaufenlassen) wird die Trübung dichter. Ist sie nur schwach, so sind die trübenden Teilchen äußerst klein. Das Glas erscheint dann bläulich, das Licht

diffus reflektierend und in der Durchsicht gelblich. Im Großbetrieb sind solche Gläser nicht darstellbar, da sie zu leicht kristallinische Abscheidungen geben.

Gibt man ihnen einen Gehalt an As_2O_3, P_2O_5 oder F, so wird mit zunehmendem Gehalt an diesen Stoffen das Gebiet der trüben Gläser größer; sie trüben sich noch bei immer größer werdendem Na_2O-Gehalt und lassen sich schließlich auch im großen herstellen und verarbeiten. Zu diesen „Trübungsmitteln" ist bis zu einem gewissen Grade auch B_2O_3 zu rechnen; nur hört das Trübungsvermögen bei zunehmendem Na_2O-Gehalt sehr bald auf, jedenfalls deshalb, weil das mit entstehende Borat des Natriums ein beträchtliches Lösungsvermögen für SiO_2 besitzt. Die als Trübungsmittel verwendeten Stoffe besitzen alle sauren Charakter und vermögen SiO_2 aus Silikaten frei zu machen. Diese Tatsache im Verein mit der Lage des Trübungsgebietes legt die Vermutung nahe, daß es SiO_2 ist, die unter den obwaltenden Umständen in feiner Verteilung ausgeschieden wird. Ob das wirklich der Fall ist, bleibt durch weitere Beobachtungen festzustellen.

Technisch wird As_2O_5 wohl nur in Verbindung mit anderen Trübungsmitteln als solches verwendet. Dagegen werden P_2O_5 in Form von Knochenasche, Guano und F in Form von Flußspat oder Kryolith viel gebraucht.

Das früher viel benutzte SnO_2 wirkt nicht in dem oben geschilderten Sinne; mit SnO_2 geschmolzene Gläser der obigen Zusammensetzung sind klar. Es löst sich in der Glasschmelze nur langsam, aber in großen Mengen auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. In Emaillen ist es in fein verteiltem Zustand in der glasigen Grundmasse verteilt; bei der niedrigen Brenntemperatur wird es nicht aufgelöst.

Als Rohmaterialien werden verwendet: Quarzsand von verschiedenem Reinheitsgrade, Pottasche, Soda, Natriumsulfat, Kalkstein, Kreide, Marmor, gefälltes $CaCO_3$, Mennige. Zu gewöhnlichem Flaschenglas werden die billigsten Rohmaterialien verschmolzen, auch Gesteine; für optisches Glas kommen nur reine, besonders eisenfreie Chemikalien in Betracht.

Außer den glasbildenden Bestandteilen werden dem Gemenge in der Regel noch Stoffe zugefügt, die den Schmelzprozeß und die Beschaffenheit der Schmelze beeinflussen. Wird das Alkali in Form von Sulfat gegeben, so ist ein Zusatz von Kohle zur Reduktion erforderlich, da Sulfate mit SiO_2 auch bei hoher Schmelztemperatur sich nicht genügend glatt umsetzen; sie schwimmen als „Galle", meist aus Na_2SO_4 mit $CaSO_4$ bestehend, auf dem geschmolzenen Glas wie Fett auf dem Wasser. — $NaNO_3$ verhindert u. a. eine Gelbfärbung, die von durch Reduktion aus Sulfat entstandenem Sulfid verursacht werden könnte. Ein viel gebrauchter Zusatz ist As_2O_3, ohne den man im Großbetrieb kaum ein Glas herstellen kann, das größeren Ansprüchen auf Blasenreinheit genügt. Es wird zusammen mit $NaNO_3$ verwendet, zu Arsenat oxydiert, das in hoher Temperatur O entwickelt. Der letztere vergrößert die in der Glasmasse verteilten kleinen Bläschen, die nunmehr infolge des vergrößerten Auftriebes leicht entweichen (Schott). As_2O_3 vermag reduzierend und oxydierend aufzutreten und dadurch auf die Färbung des Glases einzuwirken. As ist in den meisten Gläsern in Spuren vorhanden. Häufig wird As_2O_3 in Stücken in die flüssige Glasmasse geworfen, in der es verdampft und ein Aufwallen und Vermischen der Schmelze bewirkt, was häufiger durch Hineinstoßen einer an einem Eisen aufgespießten Kartoffel. Rübe, durchfeuchtetes Holz u. dgl. bewerkstelligt wird.

Das Schmelzen wird in Gefäßen aus feuerfestem Ton vorgenommen, entweder in kleineren — Häfen —, die meist zu mehreren in einem Ofen stehen, oder die Ofensohle selbst ist zu einem großen Schmelzgefäß — Wanne — ausgebildet. Im ersten Falle wechseln Schmelz- und Arbeitszeit periodisch, während die Wannen eine mehr oder minder kontinuierliche Verarbeitung des Inhaltes zulassen, indem Schmelzraum, Läuterungsraum und Arbeitsraum durch unvollkommene Scheidewände getrennt sind.

Die Verarbeitung der durch Abkühlen zähflüssig gewordenen Masse wird meist mit der Glasmacherpfeife, in der Hauptsache ein eisernes Rohr, vorgenommen. Der Glasmacher nimmt einen Posten der Masse mit der Pfeife heraus, verteilt sie gleichmäßig durch Drehen in einem angefeuchteten, ausgehöhlten Holz um die Achse und bläst sie unter fortwährendem Drehen und Schwenken entweder freihändig oder in Formen auf. Zur Herstellung von Glasröhren wird die Masse zuerst zu einem dickwandigen, vorn geschlossenen, kurzen Hohlzylinder aufgeblasen, der in noch weichem Zustand, wenn erforderlich unter Einblasen von Luft, auseinandergezogen wird. Tafelglas wird entweder erst zu großen Hohlzylindern aufgeblasen, die nach dem Öffnen des vorderen Endes und dem Absprengen des hinteren Endes in der Längsrichtung aufgesprengt und auf Schamotteplatten (Strecksteinen) im Streckofen auseinandergebreitet (gestreckt) werden, oder die Tafeln (Spiegelglas) werden durch Gießen und Walzen hergestellt. Das optische Glas wird nach dem Blankschmelzen sorgfältig gerührt, dann läßt man den Hafen mit der Glasmasse abkühlen, so daß sie in größere Stücke zerspringt. Die brauchbaren Stücke werden in Schamotteformen wieder so weit erwärmt, daß sie in der Form zusammenfließen und dann einer sehr sorgfältig geleiteten und sehr langsamen Abkühlung unterworfen.

Literatur.

1) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, bei J. A. Barth, Leipzig 1903.
2) Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 578, 1907.
3) Herschkowitsch, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 408, 1903.
4) Kohlrausch, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 773, 1893.
5) Mylius, Vortrag in Sektion II des Kongr. f. angew. Chemie in Rom 1906; auch Sprechsaal 1908, 140.
6) Allen und Day, Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 1, 1905.
7) Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1484, 1891.
8) Jaquerod und Perrot, Chem. Centralbl. **1905**, I, 8.
9) Beck, Ztschr. f. angew. Chem. **21**, 1351, 1908.
10) Zsigmondy, Ztschr. f. Instrumentenk. **21**, 97, 1901 und Ann. d. Phys. **4**, 60, 1901
11) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide S. 128; Siedentopf und Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. Ann. d. Phys. **10**, 1, 1903.
12) Pettenkofer, Abh. d. naturw.-techn. Kommission d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. Bd. 1, S. 123.
13) Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze. II, S. 47.
14) Paal und Leuze, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1550, 1906.
15) Zschimmer, Ztschr. f. Instrumentenk. **1903**, Heft 12.
16) Zschimmer, Phys. Ztschr. **8**, 611, 1907.
17) Rubens, Ann. d. Phys. u. Chem. **45**, 258, 1892.
18) Zsigmondy, Dingl. p. J. Bd. 287, Heft 1, 3, 5 und Ann. d. Phys. u. Chem. **49**, 535, 1893.
19) Zschimmer, Ztschr. f. Elektrochem. **1905**, S. 632.

20) Pulfrich, Ann. d. Phys. u. Chem. **45**, 609, 1892.
21) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 739, 1894.
22) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 713, 1894.
23) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 721, 1894.
24) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 700, 1894; Winkelmann, Ann. d. Phys. u. Chem. **61**, 105, 1897.
25) Auerbach, Ann. d. Phys. u. Chem. **43**, 61, 1891 und **53**, 1000, 1894.
26) Straubel, Ann. d. Phys. u. Chem. **68**, 369, 1899.
27) Winkelmann, Ann. d. Phys. u. Chem. **49**, 401, 1893.
28) Paalhorn, Dissert. Jena 1894.
29) Focke, Ann. d. Phys. u. Chem. **67**, 132, 1899.
30) Winkelmann, Ann. d. Phys. u. Chem. **67**, 160, 1899.
31) Krüger, Dissert. Jena 1901.
32) Winkelmann, Handb. d. Phys. II, 2, 62.
33) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 735, 1894.
34) Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. u. Chem. **51**, 730, 1894.
35) Weber, Ber. d. Berl. Akad. 13. XII. 1883.
36) Wiebe, Über den Einfluß der Zusammensetzung des Glases auf die Nachwirkungserscheinungen bei Thermometern. Ber. d. Berl. Akad. v. 17. VII. 1884 und v. 12. XI. 1885; Über Thermometerglas, insbesondere über das Jenaer Normal-Thermometerglas. Ztschr. f. Instrumentenk. **6**, 167, 1886.
37) Schott, Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas. Vortrag im Verein z. Bef. d. Gewerbefleißes, Berlin 1892.
38) Kohlrausch, Über die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. Ann. d. Phys. u. Chem. **44**, 577, 1891.
39) Kohlrausch, Über die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3560, 1891.
40) Kohlrausch, Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser. Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 2998, 1893.
41) Mylius, Über die Störungen der Libellen. Zeitschr f. Instrumentenk. **8**, 267, 1888.
42) Mylius, Die Prüfung der Oberfläche des Glases durch Farbreaktion. Zeitschr. f. Instrumentenk. **9**, 50, 1889.
43) Mylius, Über die Klassifikation der Gläser zu chemischem Gebrauche. Ber. V. int. Kongr. f. angew. Chem. **1903**, Sekt. II, Bd. 1, S. 676.
44) Mylius, Über die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 233, 1907.
45) Mylius und Foerster, Über die Beurteilung von Glasgefäßen zu chemischem Gebrauche. Die Einwirkung von Wasser auf Glas. Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 241, 1892.
46) Mylius und Förster, Über die Löslichkeit von Glas in Wasser. Ber. d. chem. Ges. **22**, 1092, 1889.
47) Foerster, Über das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen von Alkalien und Salzen auf Glas. Ber. d. chem. Ges. **25**, 2494, 1892.
48) Foerster, Über die Einwirkung von Säuren auf Glas. Zeitschr. f. analyt. Chem. **33**, 299, 1894.
49) Foerster, Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser. Zeitschr. f. analyt. Chem. **33**, 322, 1894.
50) Foerster, Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens. Zeitschr. f. analyt. Chem. **33**, 381, 1894.
51) Mylius und Meußer, Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium. Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 221.

Titan. Ti.

Atomgewicht des Titans.

Moderner Wert: Ti = 48,08 (Ag = 107,883).

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius nahm in seiner ersten Atomgewichtstafel im Jahre 1813 für das Atomgewicht des Titans den Wert Ti = 1801,00 (O = 100) an, welcher Zahl, auf O = 16 umgerechnet, Ti = 288,16 entspricht. Der Ermittelung dieser Zahl lag jedoch offenbar ein Irrtum zugrunde und deshalb finden wir dieselbe in seiner Tafel aus dem Jahre 1818 nicht mehr wieder. Erst in der Tafel vom Jahre 1826 führt Berzelius den Wert Ti = 303,66 (O = 100) der, bei O = 16, Ti = 48,6 entspricht, an und dies ist offenbar der von seinem Schüler H. Rose ermittelte, aber erst 1829 publizierte Wert.

Seit Beginn unserer Atomgewichtsära wurde für das wahre Atomgewicht des Titans, dessen H-Äquivalent 12 (bzw. 15) beträgt, entweder das Doppelte desselben, d. i. eine Zahl von der Größenordnung Ti = 24 (auch 25 oder 30), oder das Vierfache davon, d. i. Ti = 48 (oder 50—60) oder endlich das Achtfache, d. i. Ti = 96 (oder 100—120) angenommen. Dies hing davon ab, welche Zusammensetzung man für die Titansäure (d. i. ihr Anhydrid) annahm. Bei Ti = 24 ist dieselbe TiO, bei Ti = 48 ist sie TiO_2 und dem Atomgewicht Ti = 96 entspricht die Formel TiO_4. Berzelius nahm bis zum Jahre 1826 für das Zinnoxydul, wie für die übrigen Oxydule oder Monoxyde (siehe das analoge Kapitel beim „Atomgewicht des Natriums"), entsprechend dem Verbindungsverhältnis 1 : 2, die Formel SnO_2 und für das Zinnoxyd die Formel SnO_4 (entsprechend dem Verhältnis 1 : 4) an und erst die Resultate der Forschungen von Dulong und Petit (1819) sowie von Mitscherlich (1819—1821) veranlaßten ihn 1826, die Zusammensetzung der beiden Oxyde des Zinns durch SnO und SnO_2 auszudrücken. H. Rose[1]) führt in seiner ersten großen Arbeit über das Titan, bei Gelegenheit seiner ersten Atomgewichtsbestimmung desselben (siehe b 1) an, daß nach Mitscherlich der Zinnstein (SnO_2) mit dem Rutil (αTiO_2) isomorph ist. „Beide (Säuren) entwickeln beim Schmelzen mit fixen kohlensauren Alkalien eine Quantität Kohlensäure, deren Sauerstoffgehalt dem der genommenen schwachen Säuren gleich ist." „Der Titansäure muß man . . . entweder 2 oder 4 Atome Sauerstoff geben. Berzelius hat für das Zinkoxyd (richtig: Zinnoxyd!) vier Atome Sauerstoff angenommen. Nehmen wir für die Titansäure daher ebenso viele Atome Sauerstoff an, so wiegt ein Atom Titan 778,20 (O = 100)", d. i. Ti = 124,5 (O = 16), gleich dem Achtfachen des H-Äquivalents 15.

Dumas[2]), 1826, ermittelte die Dampfdichte des Titanchlorids. Hätte er, wie er dies beim Phosphortrichlorid getan hatte, zwei Volume des Dampfes in Betracht gezogen, die zu dem, ihm leider noch unklaren Begriff, dem Molekulargewicht 198 führten, so hätte er nach Abzug der darin enthaltenen vier Atome Chlor = 142, als Maximum zu dem Atomgewicht Ti = 56 gelangen müssen. Er ging aber, wie beim Silicium (siehe das analoge Kapitel), nur von einem Volum aus, in welchem er 1 Volum (Atom) Titan und 2 Volume (Atome) Chlor annimmt und gelangt so zum (korrigierten) Atomgewicht des Titans Ti = 30,6 (im Orig.: Ti = 191,5 bei O = 100) und der Formel der Titansäure TiO.

Unterdessen vollzog sich die oben angeführte wichtige Umwandlung der Anschauungen von Berzelius und wir finden in seiner Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1826 ein Ti = 48,6 (O = 16) entsprechendes Atomgewicht des Titans, wobei die Zusammensetzung der Titansäure durch die Formel TiO_2 ausgedrückt wird.

Dalton, 1808, nahm Ti = 40 (O = 7) an, was bei O = 8, Ti = 45 entspricht, Meinecke, 1817, nahm Ti = 72 (H = 1) an, Gmelin nahm seit 1826 das Äquivalent des Titans zu Ti = 31,0, später zu Ti = 24 bis 25 an. Die Zahl bei Thomson, 1822, entspricht Ti = 288, Thénard, 1826, nimmt Ti = 62,4 (H = 1) an, Meißner, 1834, Ti = 24,3 (O = 8), ebenso Kühn, 1837, endlich Cauchy, 1838, Ti = 48,6 (für O = 16 umgerechnet).

Die Formeln des Oxyds und des Chlorids waren bei Berzelius TiO_2 und $TiCl_4$, später $TiCl_2$ (das Cl durchstrichen) und die Äquivalentformeln waren TiO_2, $TiCl_2$.

Das Titan tritt in den drei Verbindungsformen: TiX_2, TiX_3 und TiX_4 auf. Das Peroxyd ist ein der letzteren Form entsprechendes H_2O_2-Derivat.

Das von uns angenommene Atomgewicht des Titans, Ti = 48, befindet sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 48 stellt die kleinste Menge Titan vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seines Chlorids und Jodids befindet. Infolge seiner schwachen positiven Polarität tritt das Titan in Kationen $Ti^{····}$ von nachweisbarer Konzentration nicht auf, und auch die Titansäureanionen sind sehr schwach, so daß sie der Hydrolyse verfallen; zur Bildung einfacher Anionen ist aber die negative Polarität des Titans zu schwach.

2. Die spezifische Wärme des reinen elementaren Titans ist von Nilson und Pettersson zu 0,112 bis 0,162 bei Temperaturen bis 440° bestimmt worden. Dies ergibt die Atomwärme 5,4 bis 7,8. Für die Molekularwärme des Titansäureanhydrids sind von Kopp und von Regnault zwischen 12,9—14,1 liegende Zahlen erhalten worden. Zieht man von diesen Zahlen das Doppelte der Atomwärme des Sauerstoffs, wie sich dieselbe als Funktion des Atomgewichts des Titans ergibt[3]), d. i. $2 \times 3,8$ ab, so erhält man als Atomwärme des Titans die ziemlich normalen Zahlen $a \times c = 5,3—6,5$.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus befindet sich unser Atomgewicht des Titans im Einklange, denn erstens ist der Rutil (αTiO_2) mit dem Kassiterit (SnO_2) isomorph, ferner sind die Fluotitanate mit den Fluordoppelsalzen der derselben Gruppe angehörenden Elemente Zr und Sn isomorph, und drittens ist das dreiwertige Titan mit einer großen Anzahl von dreiwertigen Elementen, welche, wie dieses, Alaune bilden, in denselben isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigen-

schaften des Titans und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 48 eines in der IV. Gruppe, 4. Reihe (IV—4) stehenden Elementes. Es ist interessant, daß Mendelejew auf Grund seines Systems unter allen bis zum Jahre 1871 bekannten, zwischen 36—56 schwankenden Zahlen die Zahl Ti = 48 als den wahrscheinlichsten Wert des Atomgewichts des Titans bezeichnen konnte.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius führt, wie schon in der Einleitung a) gesagt wurde, in seiner Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1813 (und 1815) als Atomgewicht des Titans die unrichtige Zahl **Ti = 288,16** (auf O = 16 umgerechnet) an. Es ist mir nicht gelungen, herauszufinden, in welcher Weise er diese erhalten hat und es erscheint dies auch um so weniger wichtig, als sie in seinen späteren Tafeln nicht mehr vorkommt.

2. H. Rose[1]), 1823, führte die erste, einigermaßen richtige Bestimmung des Titan-Atomgewichts aus. Durch Erhitzen von Titansäureanhydrid im Schwefelkohlenstoffdampf erhielt er das (unreine, titansäurehaltige) Titansulfid und gewogene Mengen desselben wurden durch Rösten an der Luft in das Anhydrid umgewandelt. In drei Versuchen wurden aus 1,017, 0,7105 und 0,533 g TiS_2 0,757, 0,533 und 0,268 g TiO_2 erhalten. Das erste Präparat enthielt, nach Rose, am wenigsten Titansäure beigemengt und nur der erste Versuch wurde zur Berechnung des Atomgewichts benutzt. Mit S = 32,072 ist 1,017 : 0,260 = TiO_2 : (2S—2O) = x : 16,072. Daraus folgt das Atomgewicht **Ti = 61,59**, ein aus dem obigen Grunde zu hoher Wert.

3. H. Rose[4]), 1829, ging in seiner zweiten Untersuchung über das Atomgewicht des Titans vom Titantetrachlorid aus. Dasselbe wurde durch Rektifikation über Quecksilber, teils auch über Kalium von beigemengtem oder aufgelöstem Chlor befreit, in dünnen Glaskugeln eingewogen und diese wurden in einer luftdicht verschlossenen Flasche unter Wasser zertrümmert. Aus der verdünnten, etwas milchig getrübten Lösung wurde die Titansäure durch Ammoniak gefällt und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlorsilber gefällt. Rose führte fünf Versuche aus und bei diesen betrug die Menge des angewandten Titanchlorids 0,885 bis 3,0455 g, die des erhaltenen Titandioxyds 0,379 bis 1,322 g und die des Chlorsilbers 2,661 bis 9,198 g. Das Atomgewicht des Titans läßt sich aus den folgenden Verhältnissen ableiten:

a) $TiCl_4$: TiO_2 = 100 : 42,933 (Min. = 42,481; Max. = 43,423) und dies ergibt das Atomgewicht **Ti = 50,63.**

b) $TiCl_4$: 4AgCl = 33,156 : 100 (Min. = 33,100; Max. = 33,258) und daraus folgt das Atomgewicht **Ti = 48,27.**

Rose selbst verwirft ausdrücklich das Resultat seines ersten, mit einer zu geringen Menge ausgeführten Versuches und aus dem aus den übrigen vier tadellosen Versuchen abgeleiteten Verhältnis $TiCl_4$: 4AgCl = 33,1305 : 100 ergibt sich der mit dem Resultate der besten modernen Bestimmungen (siehe 7.) zusammenfallende Wert für das Atomgewicht **Ti = 48,126.**

4. Mosander[5]), 1829, bestimmte in einer nicht näher angegebenen Weise den Sauerstoffgehalt der Titansäure (möglicherweise wie Rose, durch Analyse des Chlorids) und erhielt für den Prozentgehalt an Sauerstoff zwischen 39,830 bis 40,825 schwankende Werte. Aus dem mittleren Verhältnis Ti : 2O = 59,572 : 40,428 ergibt sich das Atomgewicht **Ti = 47,15.**

5. Pierre[6]), 1847, bereitete das Titanchlorid wie H. Rose (siehe 3.), analysierte es aber, indem er, wie Rose, das Chlorid durch Wasser zu Titansäurehydrosol und Salzsäure umsetzte und die Chlorionen durch Titrieren mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt nach Pelouze bestimmte. Pierre führte neun Versuche aus, bei denen 0,6325 bis 0,8215 g $TiCl_4$ verwendet und 1,42230 bis 1,84523 g Ag verbraucht wurden. Das Verhältnis ist im Mittel

$TiCl_4 : 4Ag = 44{,}432 : 100$ (Min. = 44,322; Max. = 44,527)

und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Titans **Ti = 49,91.**

Wenn man aber, wie dies Pierre aus den von ihm näher angegebenen Gründen getan hat, nur das Resultat der ersten drei, untereinander gut übereinstimmenden Versuche berücksichtigt, so wird die Sache nicht besser, denn das Verhältnis wird dann: $TiCl_4 : 4Ag = 44{,}518 : 100$ (44,506—44,527) und es folgt daraus das zu hohe Atomgewicht **Ti = 50,28.**

6. Demoly[7]), 1849. Da der Rutil, von dem Demoly bei der Bereitung seines Titantetrachlorids ausging, 1,8 Prozent Kieselsäure enthielt, so wurde das wie bei Rose (siehe 3.) gereinigte Tetrachlorid durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in die feste Verbindung $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ umgewandelt. Die letztere wurde durch Erhitzen im Ammoniakgas in das Nitrid Ti_3N_4 übergeführt und durch Einwirkung von Chlorgas erhielt man daraus das Titantetrachlorid, welches letztere wie früher gereinigt und rektifiziert wurde. Es siedete konstant bei 135°. (Der wahre Siedepunkt liegt bei 136,4°.) Das Chlorid wurde genau in der von H. Rose unter 3. beschriebenen Weise analysiert. In drei Versuchen wurde aus 1,470—2,880 g $TiCl_4$ 0,565—1,088 g TiO_2 und 4,241—8,330 g AgCl erhalten. Das Atomgewicht läßt sich aus den folgenden von Clarke berechneten drei Verhältnissen ableiten:

a) $TiCl_4 : TiO_2 = 100 : 38{,}294$ (Min. = 37,778; Max. = 38,669), woraus sich das Atomgewicht ergibt **Ti = 36,16.**

b) $TiCl_4 : 4AgCl = 34{,}581 : 100$ (Min. = 34,508; Max. = 34,662). Daraus folgt das Atomgewicht **Ti = 56,44.**

c) $TiO_2 : 4AgCl = 13{,}242 : 100$ (Min. = 13,061; Max. = 13,344). Daraus folgt das Atomgewicht **Ti = 43,93.**

Demoly gibt dem aus dem zweiten Verhältnis abgeleiteten Werte den Vorzug. Eine Diskussion der Ursache für die mangelhafte Übereinstimmung seiner durchwegs fehlerhaften Resultate erscheint heute überflüssig, doch ist es nicht ohne Interesse, daß Mendelejew in seiner berühmten Abhandlung über das periodische System der Elemente (1871) in den das höhere Atomgewicht ergebenden Präparaten des Titantetrachlorids die Anwesenheit des Ekasiliciumtetrachlorids vermutete; er konnte es aber selbst darin nicht finden.

Bis zum Erscheinen der nächstfolgenden Untersuchungen fungierte in der chemischen Literatur als Atomgewicht des Titans nicht die richtige Rosesche Zahl aus dem Jahre 1829, Ti = 48, sondern die unrichtige, später (1847) erhaltene Zahl von Pierre, Ti = 50,0, oder das Äquivalent Ti = 25,0.

7. Thorpe[8]), 1883—1885. In dieser, besonders für die Zeit ihrer Publikation als mustergültig zu erklärenden Untersuchung wendete Thorpe bei der Darstellung des reinen Versuchsmaterials und des zur Fällung der Halogene dienenden Silbers, ferner bei den chemischen Operationen und Wägungen alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln an, bezüglich derer wir auf die sehr lesenswerte Originalabhandlung verweisen müssen. Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

Das Atomgewicht des Titans wurde sowohl aus den Analysen des Tetrachlorids als auch des Tetrabromids abgeleitet.

a) Analysen des Titantetrachlorids.

Reines, aus eisen- und kieselsäurefreier Titansäure und Kienruß durch Erhitzen im Chlorstrome dargestelltes, bei 136,35^0 siedendes Titantetrachlorid wurde in sinnreicher Weise in einer vollkommen trockenen Atmosphäre in gewogene Glaskügelchen gefüllt. Bei der Zersetzung des Chlorids durch Wasser scheidet sich infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme etwas Metatitansäure ab, welche sich aber nach längerem Stehen wieder auflöst, so daß die Lösung nach etwa 40 Stunden ganz klar wird.

a 1) Ermittelung des Verhältnisses $TiCl_4:4Ag$. Eine der eingewogenen Menge des Titantetrachlorids entsprechende, aber um etwas geringere Menge reines Silber, von welchem Thorpe annahm, daß es 99,995 Prozent von wirklichem Silber enthielt, wurde genau ausgewogen, in einer verschlossenen Flasche in Salpetersäure gelöst und die Lösung des Titanchlorids wurde damit im inaktinischen Lichte gefällt. Das Ende der Reaktion wurde durch Titrieren mit einer zentinormalen Silberlösung ermittelt. Neben den auf das Vakuum reduzierten Originalangaben der verwendeten Gewichtsmengen in Grammen gebe ich die entsprechenden, von Clarke berechneten Verhältniszahlen:

$TiCl_4$	Ag	$TiCl_4:100Ag$
2,43275	5,52797	44,008
5,42332	12,32260	44,015
3,59601	8,17461	44,000
3,31222	7,52721	44,003
4,20093	9,54679	44,004
5,68888	12,92686	44,008
5,65346	12,85490	43,979
4,08247	9,28305	43,978
	Mittel:	43,999

Aus dem Verhältnis $TiCl_4:4Ag = 43,999:100$ ergibt sich das Atomgewicht **Ti = 48,037.**

Bemerkung. Dieses Resultat wird etwas kleiner sein als der wahre Wert, denn erstens verbraucht man zur Bestimmung des „Silberendes“ der Reaktion (siehe beim Atomgewicht des Calciums und des Bariums, Bd. II, 2) eine etwas größere Menge von Silber, als zur Erreichung der idealen Grenze der Reaktion nötig ist, und zweitens kann man auf Grund der von Richards gemachten Erfahrungen (siehe Atomgewicht des Natriums und des Chlors, Bd. II, 1) annehmen, daß das von Thorpe angewandte Silber etwas weniger als 99,995 Prozent enthielt. Demnach wurde zuviel Silber verbraucht und das Atomgewicht etwas kleiner gefunden.

a 2) Ermittelung des Verhältnisses $TiCl_4:4AgCl$. Das in den letzten fünf der unter a 1) angeführten Versuche erhaltene Chlorsilber wurde nach der Methode der „verkehrten Filtration“ gesammelt und nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und endlich mit Wasser, bei 160^0 getrocknet und gewogen. Die Resultate und das Verhältnis nach Clarke sind:

$TiCl_4$	AgCl	$TiCl_4$: 100 AgCl
3,31222	10,00235	33,114
4,20093	12,68762	33,111
5,68888	17,17842	33,117
5,65346	17,06703	33,125
4,08247	12,32442	33,125
	Mittel:	33,118

Aus dem Verhältnis $TiCl_4 : 4AgCl = 33,118 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Titans **Ti = 48,055**.

Die Vernachlässigung der Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser läßt diese Zahl etwas zu hoch werden, der Umstand aber, daß das Chlorsilber vor dem Wägen nicht geschmolzen wurde (was, nach Thorpe, „nur die zweite Dezimalstelle beeinflussen würde"), läßt die Zahl dagegen etwas niedriger werden.

a 3) Ermittelung des Verhältnisses $TiCl_4 : TiO_2$. Gewogene Mengen des Titantetrachlorids wurden, wie früher, durch Wasser zersetzt und die erhaltene Lösung wurde in einem Platingefäß nahezu zur Trockne eingedampft. Dann wurde das Eindampfen bei Gegenwart von wäßrigem Ammoniak wiederholt, denn sonst tritt beim nachherigen Glühen des stark salzsauren Rückstandes (da die Reaktion $TiCl_4 + 3H_2O \rightleftarrows TiO_3H_2 + 4HCl$ offenbar umkehrbar ist; B. B.) ein Verlust an Chlorid oder Oxychlorid ein. Da das geglühte Titandioxyd sehr hygroskopisch ist und beim Wägen im offenen Gefäß an Gewicht zunimmt, so wurde es in einem verschlossenen Glasgefäß gewogen. Die Vakuumgewichte sind:

$TiCl_4$	TiO_2	100 $TiCl_4 : TiO_2$
6,23398	2,62825	42,160
8,96938	3,78355	42,181
10,19853	4,30128	42,176
6,56894	2,77011	42,170
8,99981	3,79575	42,176
8,32885	3,51158	42,162
	Mittel:	42,171

Aus dem Verhältnis $TiCl_4 : TiO_2 = 100 : 42,171$ ergibt sich das Atomgewicht des Titans **Ti = 48,093**.

b) Analysen des Titantetrabromids.

Thorpe bereitete das Titantetrabromid in der Weise, daß er das Tetrachlorid am Rückflußkühler etwas unter seinen Siedepunkt erhitzte und in dasselbe einen Strom von Bromwasserstoff, den er durch Chlorcalcium (!) trocknete, einleitete. Nach dreitägigem Einleiten war das Titantetrabromid chlorfrei. Es siedete bei 229° (unkorr.), während Duppa 230° angibt und schmolz bei etwa 40° (39° nach Duppa). Beim Behandeln mit Wasser wird es unter relativ geringerer Wärmeentwickelung als das Chlorid zersetzt und die erhaltene Lösung war klar, frei von jeder durch Metatitansäure veranlaßten Trübung, so daß sie sofort mit Silberlösung titriert werden konnte.

b 1) Ermittelung des Verhältnisses $TiBr_4 : 4Ag$. Dieselbe wurde genau nach der unter a 1) beschriebenen gewichtsanalytisch-maßanalytischen Methode ausgeführt. Die Vakuumgewichte in g und das von Clarke berechnete Verhältnis sind die folgenden:

$TiBr_4$	Ag	$TiBr_4$: 100 Ag
2,854735	3,34927	85,235
3,120848	3,66122	85,241
4,731118	5,55097	85,230
6,969075	8,17645	85,234
6,678099	7,83493	85,234
		Mittel: 85,235

Die sechs Dezimalstellen der ersten Spalte, von denen die letzte wertlos ist, sollen offenbar nur die Genauigkeit der Wägung andeuten. Aus dem Verhältnis $TiBr_4 : 4Ag = 85{,}235 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Titans

Ti = 48,143.

b 2) Ermittelung des Verhältnisses $TiBr_4 : 4AgBr$. Das in den letzten vier der unter b 1) angeführten Versuche erhaltene Bromsilber wurde nach der Methode der verkehrten Filtration gesammelt, bei 160° getrocknet, aber nicht geschmolzen und dann gewogen. Die Vakuumgewichte in g sind:

$TiBr_4$	AgBr	$TiBr_4$: 100 AgBr
3,120848	6,375391	48,951
4,731118	9,663901	48,957
6,969075	14,227716	48,982
6,678099	13,639956	48,959
		Mittel: 48,962

Aus dem Verhältnis $TiBr_4 : 4AgBr = 48{,}962 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Titans **Ti = 48,132.**

Verwirft man das Resultat des von den übrigen drei etwas zu stark abweichenden dritten Versuchs, so erhält man das Verhältnis

$TiBr_4 : 4AgBr = 48{,}956 : 100$

und aus demselben das Atomgewicht **Ti = 48,087.**

Hätte Thorpe sein Bromsilber geschmolzen, so würde er ein noch höheres Atomgewicht erhalten haben!

b 3) Ermittelung des Verhältnisses $TiBr_4 : TiO_2$. Das Eindampfen der durch Zersetzung des Bromids mit Wasser erhaltenen Lösungen mußte, da dabei etwas freies Brom auftrat, in Porzellantiegeln, zuletzt unter Zusatz von Ammoniak, ausgeführt werden, wobei als Tara ein Tiegel diente, in welchem die gleiche Quantität Ammoniak zur Trockne gebracht und der ebenfalls, wie der Tiegel mit dem Titandioxyd, schließlich in derselben Muffel geglüht wurde. Die Vakuumgewichte in g sind:

$TiBr_4$	TiO_2	100 $TiBr_4$: TiO_2
6,969730	1,518722	21,790
8,836783	1,923609	21,768
9,096309	1,979513	21,762
		Mittel: 21,773

Aus dem Verhältnis $TiBr_4 : TiO_2 = 100 : 21{,}773$ ergibt sich das Atomgewicht des Titans **Ti = 48,077.**

Bemerkung. Ein Maßstab der Genauigkeit der Versuche von Thorpe ergibt sich, wenn man die Mengen von Chlorsilber und Bromsilber, die Thorpe aus seinem Silber bei der Wechselwirkung mit dem Chlor und Brom der Titanhalogenide erhielt, mit den theoretischen Mengen vergleicht.

Thorpe erhielt bei der Analyse des Titanchlorids: $TiCl_4 : 4Ag = 43{,}999 : 100$ und $TiCl_4 : 4AgCl = 33{,}118 : 100$. Es ist $33{,}118 : 100 = 43{,}999 : x$ und

Ag : AgCl = 100 : 132,855. Stas erhielt 132,8445, Richards und Wells erhielten 132,867. Die Zahl von Thorpe ist demnach besser als die von Stas und sie ergibt das Atomgewicht Cl = 35,442, gegenüber der modernen Zahl von Richards und Wells: Cl = 35,458. Die Differenz ist —0,016, also ein recht gutes Resultat.

Thorpe erhielt ferner bei der Analyse des Titanbromids die Zahlen: 48,962 : 100 = 85,235 : x, woraus Ag : AgBr = 100 : 174,084. Stas erhielt 174,081, Baxter 174,0786. Infolge des Umstandes, daß Thorpe sein Bromsilber nicht zum Schmelzen erhitzte, ist seine Zahl zu hoch und führt zu dem zu hohen Atomgewicht Br = 79,924, während der moderne Wert von Baxter Br = 79,918 beträgt. Die Differenz ist aber nur sehr gering: + 0,006, also ein noch günstigeres Resultat als beim Chlor.

Um einen allgemeinen Mittelwert aus den Resultaten von Thorpe zu erhalten, halten wir es für das zweckmäßigste, jedem der sechs von ihm erhaltenen mittleren Resultate ein „Gewicht" zu geben, welches der Zahl der ausgeführten Versuche entspricht. Es sind dies die folgenden Mittelwerte, die wir zum Zwecke der genaueren Berechnung mit drei Dezimalstellen angeführt haben:

Versuchsreihe	a 1	Ti = 48,037	(8 Versuche)
„	a 2	Ti = 48,055	(5 „)
„	a 3	Ti = 48,093	(6 „)
„	b 1	Ti = 48,143	(5 „)
„	b 2	Ti = 48,087	(3 „)
„	b 3	Ti = 48,077	(3 „)
Allgemeines Mittel		Ti = 48,078	(30 Versuche)

Ohne Ausschluß des dritten Versuchs der Reihe b 2 wird das allgemeine Mittel Ti = 48,084. Demnach ist in beiden Fällen Ti = 48,08.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Titans (O = 16)
Berzelius	1813	?	288,2
H. Rose	1823	$TiS_2 : TiO_2$	61,6
H. Rose	1829	$TiCl_4 : TiO_2$	50,63
		$TiCl_4 : 4\,AgCl$	48,27
		dass., besseres Resultat	48,13
Mosander	1829	$TiO_2 : 2\,O$	47,15
Pierre	1847	$TiCl_4 : 4\,Ag$	49,91
		dass., seine Auswahl	50,28
Demoly	1849	$TiCl_4 : TiO_2$	36,2
		$TiCl_4 : 4\,AgCl$	56,4
		$TiO_2 : 4\,AgCl$	43,9
Thorpe	1883—1885	$TiCl_4 : 4\,Ag$	48,04*
		$TiCl_4 : 4\,AgCl$	48,06*
		$TiCl_4 : TiO_2$	48,09*
		$TiBr_4 : 4\,Ag$	48,14*
		$TiBr_4 : 4\,AgBr$	48,13
		dass., aus nur 3 Versuchen	48,09*
		$TiBr_4 : TiO_2$	48,08*
		Allgem. Mittel aus seinen Versuchen	48,08*

Schlußfolgerung. Den endgültigen Mittelwert für das Atomgewicht des Titans haben wir nur aus den mit einem * bezeichneten Resultaten von Thorpe in der oben angegebenen Weise abgeleitet.

Als Atomgewicht des Titans nehmen wir die Zahl

Ti = 48,08 (II)

an, mit einer Unsicherheit, die einige oder mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle betragen kann. Unter Annahme der Silberbasis Ag = 107,881 statt des von uns angenommenen Wertes würde der obige Wert unverändert bleiben (48,078 wird 48,077). Clarke (1897) berechnete aus sämtlichen oben angeführten Versuchen Ti = 48,15. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt seit 1899 Ti = 48,1 an.

---

1) H. Rose, Gilberts Annalen **73**, 141, 1823.
2) Dumas, Ann. chim. phys. **33** (1), 388, 1826.
3) Brauner, Berichte **14**, 56, 1881.
4) H. Rose, Pogg. Ann. **15**, 145, 1829.
5) Mosander, Sv. Vet. Akad. Handl. **1829**, 220; Pogg. Ann. **19**, 212, 1830.
6) Pierre, Ann. chim. phys. (3) **20**, 257, 1847.
7) Demoly, Lieb. Ann. **72**, 213, aus Laurent und Gerhardt, Comptes Rend. **1849**, 325.
8) Thorpe, Berichte **16**, 3014, 1883. Vorläufige Untersuchung eines Teiles seiner Resultate. Die eingehende Abhandlung erschien in Journ. Chem. Soc. **47**, 108 bis 134, 1885.

Brauner.

Titan. Ti.

Geschichtliches. Gregor[1]) fand 1791 bei der Untersuchung eines schwarzen Sandes aus dem Kirchspiel Menachan in Cornwall eine neue Erde, die von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Klaproth[2]) zeigte 1797, daß diese Erde identisch sei mit einem von ihm aus dem sog. roten ungarischen Schörl isolierten Oxyd, welches er als Titanerde bezeichnete. Durch die weitere Untersuchung von Titanmineralien verschiedenen Ursprungs, an denen sich neben Klaproth besonders Lampadius[3]), Lowitz[4]), Vauquelin[5]) beteiligten, wurde sichergestellt, daß diese Verbindung als eine neue Erde anzusehen war. Die genaue Kenntnis der Titansäure, insbesondere ihrer Reindarstellung brachten jedoch erst die späteren Untersuchungen von Rose[6]).

Die Versuche, das Metall aus der Erde zu isolieren, führten anfangs zu keinem Erfolg, da man das schön kristallisierte Vorkommen des Titans in den Hochofenwürfeln als das Reduktionsprodukt des Oxyds mit Kohle und demgemäß als das Element betrachtete. Die wahre Natur dieses sog. Titans wurde erst im Jahre 1849 von Wöhler[7]) erkannt, der nachwies, daß es sich hier um eine Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindung handelte. Die Entdeckung des sog. amorphen Titans durch Berzelius[8]), der lange vor Wöhler die Reduktion des Kaliumtitanfluorids mit Natrium durchführte, blieb lange Zeit unberücksichtigt. Übrigens war dieses Titan keineswegs rein. Wegen der Schwierigkeit, das Element frei von Sauerstoff und Stickstoff zu erhalten, führten auch die Untersuchungen einer großen Anzahl von Forschern, von denen Liebig[9]), Berzelius[8]), Berthier[10]), Ebelmen[11]), Merz[12]), Kern[13]), Lévy[14]), Nilson und Pettersson[15]) und Winkler[16]) genannt seien, nicht zum Ziele. Erst Moissan[17]) scheint mit Hilfe des elektrischen Ofens bei sehr hoher Temperatur ein bis auf einen Gehalt von wenigen Prozenten Kohlenstoff reines Titan erhalten zu haben. Ganz reines Titan ist noch nicht beschrieben worden.

Das Studium der niederen Oxydationsstufen ist von Ebelmen[11, 18]), v. d. Pfordten[19, 20]), Piccini[21]) und neuerdings von Stähler[22]) und von Diethelm und Förster[302]) gefördert worden, während die höhere Stufe, das Titansuperoxyd, von Weller[23]), Piccini[24]), Classen[25]) sowie von Melikoff und Pissarjewsky[26]) genauer studiert wurde.

Literaturzusammenstellung s. Ipsen, Diss. Berlin 1904.

Vorkommen. Das Titan findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande. Dagegen ist es als Dioxyd, obwohl es außer in den eigentlichen Titanmineralien meist nur in kleinen Mengen auftritt, sehr weit verbreitet.

Das wichtigste Erz sind der Rutil (unreines, meist eisenhaltiges Dioxyd) und die beiden andern Formen des Dioxyds, der Brookit und der Anatas. Zu nennen ist ferner der Perowskit, (Ca, Fe^{II}) TiO_3, der Titanit oder

Sphen, $CaTiSiO_5$, und besonders das Titaneisen oder Menaccanit, $FeTiO_3$. Überhaupt findet sich Titan besonders häufig zusammen mit eisenhaltigen Erzen, die aus Gemischen von Ferrotitanat und Ferrioxyd bestehen, wie Iserit, Nigrit, Ilmenit u. a. m. Zusammen mit Verbindungen der seltenen Erden ist Titan im Äschinit, Euxenit, Polykras und Blomstrandit gefunden worden, ferner in niob- und tantalhaltigen Mineralien wie Yttrotantalit u. a. m.

In kleiner Menge kommt das Titan im Basalt und Trapp, im Sande der Nordseeufer und in vielen, nach Vogt[27]) vielleicht allen Tonen vor; auch in der Ackererde ließ es sich nachweisen. Bei der Untersuchung von 90 Ackerböden aus allen Weltteilen fand Dunnington[28]) einen Durchschnittsgehalt von 0,57 Proz. TiO_2.

Das Titan wird von vielen Pflanzen assimiliert. So fand Wait[29]) z. B. in der Asche eines Eichenholzes 0,31 Proz. TiO_2.

Baskerville[30]), der die Verbreitung des Titans im Tierreiche zum Gegenstand einer Untersuchung machte, fand im Rindsknochen 0,0195 Proz. TiO_2; auch Menschenfleisch ist nach ihm titanhaltig, was mit früheren, allerdings von anderer Seite später bestrittenen Angaben[31]) übereinstimmen würde.

Von interessanten Vorkommnissen seien noch die Anwesenheit des Titans in der Mineralquelle von Neyrac, in der Schlempekohle von Zuckerfabriken (Lippmann[32])), im Staub und Ruß des Kohlenbeckens von Lüttich (Jorissen[33])) erwähnt. Besonders titanreich sind häufig auch die Eisenschlacken, die beim Hochofenprozeß auftreten. Hier geht das Titan bei der Verhüttung der Eisenerze bei Gegenwart von Kohle durch Verbindung mit dem Luftstickstoff in Kohlenstoff-Stickstofftitan über, das kristallisiert die Hochofenwürfel bildet.

Auch in einigen Meteoriten wurde Titan festgestellt, und auf der Sonne (Cornu[34]), Lockyer und Baxandall[35]), Deslandres[36])) und manchen Sternen (Fowler[37])) ist seine Anwesenheit mit voller Sicherheit nachgewiesen, da es gelang, die sämtlichen zahlreichen, dem Titan zukommenden Linien aufzufinden.

Darstellung der Titanverbindungen aus den Titanmineralien. Als Ausgangsmaterial kommen vor allem der Rutil und das Titaneisen in Betracht. Der Aufschluß geschieht nach verschiedenen Methoden und bietet an sich keine Schwierigkeiten. Die Hauptunterschiede der Methoden liegen ebenso wie z. B. beim Zirkonium in der Art, wie das Titan vom Eisen, das ihm hartnäckig anhaftet und den Präparaten eine gelbe, oft sogar bräunliche Farbe erteilt, befreit wird. Auch Vanadin, das nach v. d. Pfordten[19]) in den meisten Titanmineralien in geringer Menge vorzukommen scheint und früher wohl oft für Eisen angesehen wurde, ist schwer zu entfernen.

Berthier[38]) schmolz Rutil mit dem dreifachen Gewicht Kaliumcarbonat; beim Behandeln der Schmelze mit Wasser hinterbleibt ein saures Kaliumtitanat, gemengt mit etwas Eisenoxyd. In der salzsauren Lösung des Rückstands wird durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein Gemenge von Titansäure und Eisensulfid gefällt, aus dem SO_2 das Eisen herauslöst (vgl. auch Delffs[39])). Nach Streit und Franz[40]) scheidet sich aus der eisenhaltigen Titansäurelösung, die mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ Volum Essigsäure und $^1/_5$ Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, die Titansäure bei mehrstündigem Kochen eisenfrei ab.

Nach Wöhler[41]) bewirkt man den Aufschluß des Rutils mit dem doppelten Gewicht K_2CO_3. Die ganze erkaltete und pulverisierte Schmelze wird in verdünnter Fluorwasserstoffsäure gelöst, worauf beim Erkalten das schwer lösliche Kaliumtitanfluorid auskristallisiert, das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und durch Fällung mit Ammoniak auf Titansäure weiter verarbeitet wird. Auch Titaneisen kann in dieser Weise behandelt werden. Das meiste Eisen bleibt bei der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure zurück.

Versuche, das eisenhaltige Titandioxyd bei Rotglut mit Wasserstoff zu behandeln und das reduzierte Eisen dann mit verdünnten Säuren herauszulösen, gaben keine guten Resultate, während bei Anwendung von Schwefelwasserstoff nach dem etwas umständlichen Verfahren von Mosander[42]) reine Titansäure erhalten wurde. Vgl. auch Rose[6]). Friedel und Guérin[243]) befreien eisenhaltiges Titandioxyd durch Überhitzen von Chlor und Chlorwasserstoff von seinem Eisengehalt.

Mehrfach wurde Rutil mit Bisulfaten (ungefähr sechsfache Menge) oder auch mit Schwefelsäure und Calciumfluorid aufgeschlossen (Hermann[43]), Weber[44])).

Technisch soll neuerdings nach Patentangaben (Rossi, Naughton und Edmonds[45])) Titansäure durch Schmelzen von Titaneisenerz mit Calciumoxyd und Kohle bei 1700°, einer Temperatur, die genügt, um Eisen und Silicium, nicht aber Titan zu reduzieren, gewonnen werden. Es bildet sich dabei Ferrosilicium, während der obere Teil der Schmelze aus leichter flüssigem Kaliumtitanat besteht, das weiter verarbeitet wird.

Ein technisch ausgeführtes Aufschlußverfahren mittels Ätznatron, das sich im übrigen im wesentlichen an die Methode von Berthier anschließt, beschreibt Erban[46]).

Sehr praktisch erweist sich nach Stähler[22]) die Verarbeitung titanhaltiger Mineralien wie Rutil und Titaneisen, auch Yttrotitanit im elektrischen Ofen, indem man die Erze mit Kohle zusammenschmilzt und die gebildeten Carbide im Chlorstrom erhitzt; es läßt sich dabei ein sehr reines Titanchlorid erhalten, dessen Weiterverarbeitung sich aus dem Folgenden ergibt. Als einen Vorläufer dieser Methode kann man das Verfahren von Merz[12]) ansehen, nach dem ein Gemenge von Rutil und Kohle mit Chlor behandelt wird.

Für die Befreiung des Titans vom Vanadin hat v. d. Pfordten[19]) eine gute Anleitung gegeben. Bei diesem Autor, ebenso wie bei Streit und Franz[40]), finden sich auch kritische Zusammenstellungen der älteren Darstellungsmethoden reiner Titanverbindungen.

Darstellung des metallischen Titans. Ganz reines Titan ist bislang noch nicht beschrieben worden. Die bisherigen als „amorphes Titan" bezeichneten Produkte haben stets O, N, H, Na, C, Si und andre Elemente enthalten, so daß die Angaben der verschiedenen Autoren über die Eigenschaften des Metalls sehr stark differieren. Vielleicht beruhen diese Differenzen auch zum Teil darauf, daß die Titanmoleküle, über die man vorläufig noch gar nichts weiß, komplizierten Bau besitzen und demgemäß Allotropien vorliegen, wie dies nach Abegg für ein Element der mittleren Gruppen des periodischen Systems, bei dem die positiven und negativen Valenzen erheblich an Zahl sind und sich in der Stärke nähern, wahrscheinlich ist.

Nachdem durch Wöhler die große Affinität sowohl zum Sauerstoff wie auch zum Stickstoff der Luft festgestellt war, wurde bei der Rein-

darstellung des Metalles möglichst für Ausschluß dieser Elemente gesorgt.

Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Kaliumtitanfluorid (Berzelius[8]), Wöhler[7])) tritt Reduktion unter heftiger Reaktion ein. Ein auf diese Weise entstehendes Produkt hat Schneider[47]) einer Untersuchung unterzogen und darin, abgesehen von einem unlöslichen Rückstand, der aus Titankupfer und Titandioxyd bestand, einen Gehalt von 85 Proz. Ti festgestellt. Merz[12]) setzte der Schmelze noch NaCl zu. Wöhler und Deville[48]) erhitzten ein Rohr, in dem zwei Schiffchen standen, von denen das eine mit K_2TiFl_6, das andre mit Na gefüllt war, und ließen den Natriumdampf in einem Wasserstoffstrom über das Titansalz streichen.

Wehrlin und Giraud[49]) wollen Titan durch Reduktion mit Eisen erhalten haben.

Die Reduktion von $TiCl_4$ mittels Wasserstoff versuchte Ebelmen[18]), durch Natrium Deville[50]), Kern[13]), Robinson und Hutchins[51]). Nilson und Pettersson[15]) führten die Reaktion auf letztere Art in rationeller Weise durch, indem sie eine schmiedeeiserne Bombe benutzten, und erhielten dabei ein Produkt mit 94 Proz. Ti. Nimmt man die Existenz von TiO im Reaktionsprodukt an, so würde es 16 Proz. dieses Oxyds enthalten haben. Auch aus TiS_2 erhält man durch Reduktion mit H amorphes Titan, über dessen Eigenschaften bis jetzt nur bekannt ist, daß es sehr oxydabel ist (Defacqz und Copaux[228])). Das sog. „reine kristallisierte Titan", das Lévy[14]) durch Einwirkung von Bor und von Silicium auf dampfförmiges Tetrachlorid erhalten haben wollte, ist nach einer späteren Mitteilung desselben Autors wahrscheinlich ein Silicid bzw. ein Borid gewesen.

Titandioxyd als Ausgangsmaterial gab nach v. d. Pfordten[19, 20]) und Schneider[47]) bei der Reduktion mit Natrium nur ein niederes Oxyd, beim Glühen mit Magnesium (Winkler[16])) anscheinend Gemische von niederem Oxyd mit Hydrid. Doch ist die Ungangbarkeit dieses letzteren Weges der Titandarstellung nicht wahrscheinlich, da Silicium auf diese Weise leicht dargestellt wird, Zirkonium ebenfalls neuerdings in verhältnismäßig hoher Reinheit erhalten wurde und Titan in den meisten Eigenschaften zwischen diesen beiden Elementen steht. Auch durch Silicium läßt sich Rutil bei hoher Temperatur reduzieren; doch enthält das entstehende Titan ca. 20 Proz. Si neben etwa 3 Proz. Fe und verschwindenden Mengen Carbid (Neumann[292])).

Das elegante aluminothermische Verfahren von Goldschmidt[245]) gab in den Händen von Stavenhagen und Schuchard[52]) nur Legierungen. S. a. Huppertz[291]).

Die Reduktion von TiO_2 mit Kohle war schon oft versucht worden, hatte aber wohl immer zu stickstoffhaltigen Produkten geführt. Es gelang erst Moissan[17]), sie im elektrischen Ofen fast vollständig durchzuführen. Es muß mit sehr starken Strömen gearbeitet werden, um die hohen Temperaturen zu erreichen, bei denen die zuerst entstehenden Stickstoffverbindungen zerfallen. Die Reaktionsprodukte enthalten Kohlenstoff, der durch Umschmelzen mit Oxyd bisher nicht vollständig entfernt werden konnte. Huppertz[291]) bestätigt die Angaben Moissans.

Sternberg und Deutsch[53]) wollen Titan aus Erdalkalititanaten durch Einwirkung von Kohlenstoff bei 1000—1400^0 darstellen können. Auch Huppertz hat ausgedehnte Versuche über die Reduktion von TiO_2 bei Gegenwart von Metalloxyden angestellt.

Ob das Verfahren von Junot[54]), der Titan kathodisch bei der Elektrolyse einer stark schwefelsauren Titannatriumsulfatlösung als silberweißen Überzug auf Metallen niedergeschlagen haben will, wirklich zum Ziele führt, erscheint recht zweifelhaft. Nach Becquerel[246]) erhält man durch Elektrolyse (Bedingungen wenig genau angegeben) einer sehr konzentrierten salzsauren Titanlösung, die außerdem Eisenchlorid enthält, mit Platinelektroden glänzende, eisengraue Kristallbättchen, die sich schell an der Luft zu einer weißen Substanz oxydieren. Aus einer eisenfreien Lösung erhält man kein Metall. Die Angaben scheinen nicht nachgeprüft worden zu sein. Es wäre denkbar, daß sich eine Eisentitanlegierung abscheidet, in der das Potential des Titans stark erniedrigt ist.

Nach Patentangaben (Borchers und Huppertz[55])) ist Calcium das geeignetste Metall für Reduktion von Titanverbindungen. Man erhält Titan demnach durch Schmelzelektrolyse eines Bades, das Calciumchlorid oder Gemische von Erdalkalihaloiden enthält, in welches während der Elektrolyse oder vorher möglichst nahe der Kathode Titanoxyd eingebracht wird. Das Titan ist im unteren Teil der Schmelze als Pulver verteilt. Durch Wasser und Salzsäure entfernt man die Salze und die entstandenen Erdalkalioxyde, durch Schlämmen etwa noch vorhandene Titanoxyde.

Nach Huppertz[291]) ist das so entstehende Titan absolut frei von N und C, ziemlich frei von Titanoxyd. Genaue Zahlen fehlen. Ein durch Elektrolyse von geschmolzenem Rutil mit Kohleelektroden dargestelltes kompaktes Titan enthält nach Königsberger und Schilling[255]) nur Spuren von Eisen und Silicium.

Versuche, aus dem sog. amorphen Titan durch Schmelzen mit Zink oder Aluminium kristallisiertes darzustellen, haben keinen Erfolg gehabt (Merz[12]), Polis[56])).

Physikalische Eigenschaften des Titans. Amorphes Titan, nach der Methode von Berzelius und Wöhler dargestellt, unrein, ist ein dunkles Pulver, sehr ähnlich dem Ferrum reductum. Es besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus zusammengesinterten Klumpen von Metallglanz und Eisenfarbe. Geschmolzenes kohlenstoffhaltiges Titan von Moissan stellt eine Masse von glänzend weißem Bruch dar, die Bergkristall und Stahl ritzt und so spröde ist, daß sie sich leicht im Achatmörser pulvern läßt. Auf die Härte bzw. Duktilität reinen Titans kann man hieraus natürlich gar keine Schlüsse ziehen, da ja ein geringer Kohlenstoffgehalt diese Eigenschaften der Metalle völlig zu ändern pflegt.

Königsberger[251]) hat nach einer auf Messung der Reflexionen beruhenden Methode festgestellt, daß Titan (Darstellung s. oben) regulär und wahrscheinlich isomorph mit Zirkonium und Silicium ist. Allerdings sind im Titan auch anisotrope Stellen anzutreffen. Die Leitfähigkeit hat bei etwa 150^0 ein Minimum. Der Widerstand beträgt bei -200^0 etwa 0,0006, bei 0^0 etwa 0,00036, bei $+150^0$ etwa 0,0003, bei $+200^0$ etwa 0,00032 Ω pro 1 cm^3. Es wurde bei zwei Temperaturen die Gültigkeitsdauer des Ohmschen Gesetzes und die Abwesenheit einer Polarisation von mehr als 0,0001 Volt nachgewiesen. Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium bilden entsprechend ihrer Stellung im periodischen System eine fortlaufende Reihe sowohl in bezug auf die Lage des Leitfähigkeitsminimums (etwa 1800^0, 800^0, 150^0—100^0) als auch in bezug auf die absolute Höhe der Leitfähigkeiten (Königsberger und Schilling[225])).

Spezifisches Gewicht des sog. amorphen Titans nach K. B. Hofmann[57]) 3,5 bis 3,6, eine Zahl, die angesichts der vermutlich sehr großen Unreinheit des Materials natürlich für die Charakterisierung des Metalles selbst wertlos ist; die Dichte des Moissanschen Titans (mit 2 Proz. Kohlenstoff) ist 4,87.

Die spezifische Wärme eines sauerstoffhaltigen amorphen Titans (mit 94,73 Proz. Ti) wurde von Nilson und Pettersson[15]) unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes (als TiO_2 berechnet, was sicher unrichtig) bestimmt. Es ergab sich bei tieferen Temperaturen wie bei anderen Metalloiden ein ziemlich niedriger Wert der Atomwärme, während bei höherer Temperatur sogar ein größerer Wert als 6,3 erreicht wurde.

Temperatur	Spezifische Wärme	Atomwärme
100^0—0^0	0,1125	5,40
211^0—0^0	0,1288	6,18
$301{,}5^0$—0^0	0,1485	7,13
440^0—0^0	0,1620	7,77.

Nordmeyer und Bernouilli[289]) bestimmten die spezifische Wärme des Titans (Darstellung?) zu 0,0824 zwischen -185^0 und $+20^0$.

Das amorphe Titan, nach Berzelius dargestellt, ist nach Verdet[58]) paramagnetisch.

Der Schmelzpunkt des Titans ist noch nicht bestimmt worden. Da das Titan zur Herstellung von Metallfadenglühlampen Verwendung finden soll, muß er sehr hoch liegen. Nach Moissan übertrifft das Titan an Feuerbeständigkeit sogar das Zirkonium, Chrom, Molybdän und Wolfram, eine Angabe, die wohl wenigstens in bezug auf reines Wolfram unrichtig ist. Moissan hat offenbar keine ganz reinen Metalle in der Hand gehabt, die ja gewöhnlich einen ganz anderen Schmelzpunkt haben, als wenn sie, wenn auch noch so wenig, mit anderen Elementen wie z. B. Kohlenstoff verunreinigt sind. Der Siedepunkt des Titans liegt sehr hoch. Im elektrischen Ofen läßt es sich regelrecht destillieren (Moissan[244])).

Chemisches Verhalten des elementaren Titans. Das Titan ist an der Luft bei niederen Temperaturen ziemlich beständig. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation ist so gering, daß Schneider bei 15stündigem Erhitzen auf 100—120° nur eine Gewichtszunahme von 0,06 Proz. konstatieren konnte. Bei höherer Temperatur verbrennt das Titan an der Luft, noch intensiver in Sauerstoff, unter starker Wärmeentwicklung zu TiO_2. Nach Moissan erfolgt die Vereinigung mit merklicher Geschwindigkeit bei 610°.

Chlor greift das Moissansche Produkt bei 325°, Brom bei 360°, Jod bei höherer Temperatur und Fluor bereits bei 150° an. Es entstehen dabei die Tetrahalogenverbindungen. Chlorwasserstoff reagiert bei 300° unter Bildung gechlorter, nicht flüchtiger Produkte, die kein Titanchloroform enthalten (Schneider).

Besonders charakteristisch für das Titan ist die leichte Bildung des Nitrides, die nach Moissan bereits bei 810° im Stickstoffstrom unter starker Wärmeentwicklung erfolgt. Ist außerdem Kohle zugegen, so entsteht bei hoher Temperatur unter starker Lichtentwicklung Kohlenstoff-Sticksto fftitan. Schneider machte einen resultatlos verlaufenen Versuch, die relativen Affinitäten des Stickstoffs zum Titan, Bor und Magnesium zu bestimmen, indem er die Elemente auf die Nitride einwirken ließ. Auch durch Erhitzen in NH_3 erhält man Nitrid (Henderson und Galletly[259])).

Mit Schwefel, Bor, Silicium und anscheinend auch Phosphor verbindet sich Titan ebenfalls bei hoher Temperatur. Beim Erhitzen mit Kohle entsteht Carbid.

Auch die Fähigkeit, Legierungen zu bilden, ist erheblich. Man kennt Legierungen mit Kupfer, Zinn, Chrom, Cobalt, Wolfram, Molybdän, Eisen, Aluminium, die allerdings meist wenig untersucht sind.

Wasserdampf wird durch Titan bei 700—800° zersetzt (Moissan). Ältere Angaben, nach denen amorphes Titan bereits bei 100° auf Wasser einwirken soll, beziehen sich nach Kern[13]) und Schneider auf natriumhaltige Produkte.

Titan wird bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Salzsäure gar nicht, von konzentrierter äußerst langsam angegriffen (Schneider). Beim Erwärmen löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. Nach Wöhler entsteht dabei Dichloridlösung; nach v. d. Pfordten beruht jedoch die Bildung des Dichlorids auf einer Verunreinigung des Titans durch Natrium, welches das primär entstehende Trichlorid reduziert; dieser Autor erhielt, ebenso wie Glatzel[59]) und Moissan beim Lösen von Titan in Salzsäure stets die violetten Lösungen des Trichlorids. Diese Verhältnisse bedürfen, wie alle Reaktionen, bei denen zweiwertiges Titan mitspielt, dringend der Aufklärung.

Ähnlich wie Salzsäure verhält sich verdünnte Schwefelsäure, die nach Glatzel Titanisulfat, nach einer Bemerkung von Stähler[22]) Titanosulfat bildet, und auch Essigsäure. Konzentrierte heiße Schwefelsäure löst unter SO_2-Entwicklung. Durch heiße Salpetersäure wird Titan leicht zum großen Teil zu einer der Metazinnsäure entsprechenden, in der Salpetersäure unlöslichen Metatitansäure oxydiert. Das beste Lösungsmittel für Titan ist Fluorwasserstoffsäure allein oder zusammen mit anderen Säuren.

Auf feurigflüssigem Wege wird nach Moissan Titan u. a. durch Kaliumnitrat und durch Alkalihydroxyde und Carbonate oxydiert. Fluorsilber reagiert bei 320° unter Abscheidung von Silber.

Amorphes Titan absorbiert nach den Untersuchungen von Schneider lebhaft Wasserstoff (vgl. Hydrid).

Die Entstehung von Radium aus Titan nimmt Cousens[248]) an.

Verbindungsformen. Stellung im periodischen System. Ionenbildung. Elektroaffinität. Das Titan tritt zwei-, drei- und vierwertig auf. Die scheinbar höherwertigen Verbindungen sind als superoxydische anzusehen. Es gehört zu den typisch vierwertigen Elementen, entsprechend seiner Stellung im System.

Die Verbindungen des $Ti^{\cdot\cdot}$ ähneln denen des $V^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ und sind ihrer schwierigen Darstellung wegen noch wenig untersucht.

$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ zeigt eine nahe Verwandtschaft mit $V^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, den Nachbarelementen der dritten Horizontalreihe des periodischen Systems nach rechts hin, während zu dem andern Nachbarelement, dem wenig bekannten Scandium, noch keine besonderen Beziehungen gefunden worden sind. Die Verwandtschaft mit ersteren Elementen zeigt sich besonders im Auftreten von Hydratisomerie bei den Trihalogenverbindungen und in der Existenz von Titanalaunen. Die Ähnlichkeit des dreiwertigen Titans mit dem dreiwertigen Eisen spricht sich in der Isomorphie der wasserfreien Oxyde aus.

Die Verbindungen des vierwertigen Titans stehen dem Atomgewicht desselben entsprechend in der Mitte zwischen denen des Siliciums und Zirkoniums. Der in den beiden niederen Oxydationsstufen vorhandene positive Charakter des Titans hat sich durch Aufnahme der vierten Ladung so weit abgeschwächt, daß TiO_2 amphoter, als sehr schwache Base und ebenso schwache

Säure, fungiert. Der basischere Charakter gegenüber SiO_2 tritt in der Löslichkeit des Hydroxyds in vielen anorganischen und organischen Säuren hervor. Aus diesen Lösungen scheiden sich allerdings infolge weitgehender Hydrolyse fast stets basische Salze aus. Immerhin ist die positive Elektroaffinität deutlich größer als beim Silicium und kleiner als beim Zirkonium und, noch mehr, beim Thorium. Es zeigt sich dies z. B. in der Zusammensetzung der Salpetersäureverbindungen.

Die mit der Aufnahme der vierten Ladung verbundene Abnahme der Ionenbildungstendenz kommt auch in dem metalloidartigen Charakter des Titans in vielen Verbindungen zum Vorschein, der sich in der Löslichkeit derselben in Alkohol, Äther und andern organischen Lösungsmitteln offenbart.

Die Lösungen des Titandioxyds in Säuren scheinen infolge von Komplexbildung und starker Hydrolyse nur sehr wenig $Ti^{····}$-Ionen zu enthalten. Die Existenz von Kationen ist jedenfalls nur durch die leichte Bildung des Hydroxyds bei Zusatz von OH'-Ionen nachweisbar.

Als Säure ist TiO_2 schwächer als SiO_2. Die wäßrigen Lösungen in Alkalien, die sich schwer bilden, sind weitgehender hydrolysiert, die Möglichkeit der Abscheidung kristallisierter Alkalititanate aus ihnen auch bei großem Alkaliüberschuß zum mindesten unsicher. Die neutralen Salze, auf pyrochemischem Wege erzeugbar, werden durch Wasser in stark saure Salze (Salze von Polytitansäuren oder Gemische oder auch nur Adsorptionsverbindungen) zersetzt. Zirkonsäure wiederum ist überhaupt fast unlöslich in wäßrigen Alkalien und bildet nur Salze auf feurigflüssigem Wege, ThO_2 überhaupt nicht. Auch beim Schmelzen der Dioxyde mit Natriumcarbonat unter gleichem Kohlensäuredruck bei ca. 900° hat man eine in der Azidität steigende Reihe ThO_2, ZrO_2, TiO_2, SiO_2 erhalten.

Weitere Beziehungen zu den anderen Gliedern der vierten Gruppe ergeben sich aus der Ähnlichkeit der Halogenverbindungen (abgesehen von den Fluoriden, die ja häufig abweichendes Verhalten zeigen), der Isomorphie vieler Doppelfluoride und der Dioxyde, vieler Titanate und Silicate und aus der Ähnlichkeit der Eigenschaften der gefällten Hydrate von SiO_2, TiO_2 und ZrO_2. Zum Zinn, dem Nachbarelement der Nebengruppe (abgesehen von Germanium), leitet die Existenz einer der Metazinnsäure sehr ähnlichen Hydratmodifikation, der sog. Metatitansäure, und die anscheinend vorhandene Isotrimorphie von TiO_2 mit SnO_2.

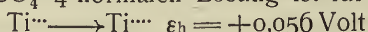
In den Peroxydverbindungen des Titans ist sein saurer Charakter noch etwas mehr verstärkt. Das Titanperoxyd ist leichter löslich in Alkalien als das Hydroxyd des vierwertigen Titans, die Alkalipertitanate werden leicht aus wäßriger Lösung kristallisiert erhalten. Die Verbindungen schließen sich somit denen des Zirkoniums vollständig an.

Unter den speziellen Eigenschaften des Titans darf die große Neigung, sich mit dem Stickstoff zu verbinden, zu dem das Ti anscheinend eine besonders große Atomaffinität hat, nicht unerwähnt bleiben, da sie zahlreichen Umsetzungen ihren Stempel aufdrückt.

Im ganzen entspricht das Titan in seiner Elektroaffinität offenbar ungefähr dem Al, indem der negativierende Sprung beim Übergang von der dritten zur vierten Gruppe des Systems durch den positivierenden beim Übergang auf die dritte Horizontalreihe ungefähr konpensiert wird.

Elektromotorisches Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Titans. Von den Sättigungsstufen des Titans stellt die vier-

wertige die bei weitem stabilste dar. Die Verbindungen der niederen Stufen gehen sehr leicht und unter Ausübung starker reduzierender Wirkungen in solche der vierwertigen über. Messungen über Reduktionspotentiale liegen nur für den Übergang $Ti^{IV} \longrightarrow Ti^{III}$ vor. In einer für beide Ti-Stufen je 0,45-atomaren, für H_2SO_4 4-normalen Lösung ist für



$$Ti^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \quad \varepsilon_h = +0{,}056 \text{ Volt}$$

bezogen auf die Wasserstoffelektrode (Diethelm und Förster[302]).

Für den Übergang $Ti^{\cdot\cdot} \longrightarrow Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ irgendwelche Schlüsse zu ziehen, wäre verfrüht, da zwischen den Angaben der verschiedenen Forscher bis in die neueste Zeit hinein unaufgeklärte Widersprüche vorhanden sind, einmal darüber, ob Titanoverbindungen immer spontan Wasser zersetzen oder nur unter bestimmten Umständen, dann, ob metallisches Titan sich in Säuren zu Salzen der Ionen $Ti^{\cdot\cdot}$ oder $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ löst, und schließlich, ob durch Reduktionsmittel in wäßriger Lösung eine Entladung bis $Ti^{\cdot\cdot}$ oder nur bis $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ stattfindet.

Das elementare Titan scheint jedenfalls unedler als H zu sein, da es nach den meisten Angaben verdünnte Säuren unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Doch ist auch hier nichts Sicheres auszusagen, da man noch keine Gelegenheit hatte, reines Titan zu untersuchen und die Ionenkonzentration in der entstehenden Lösung durchaus nicht definierbar ist. Ja man kennt, wie erwähnt, nicht einmal die Art der entstehenden Ionen, ob $Ti^{\cdot\cdot}$ oder $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$.

Für die superoxydischen Verbindungen des Titans sind Oxydationspotentiale von Mazzuchelli und Barbero[60]) in schwachsauren Lösungen gemessen worden. Die Lösungen wurden durch Zusatz von H_2O_2 in wechselnder Menge zu schwefelsauren Titansäurelösungen hergestellt. Die gemessenen Potentiale sind dem Potential des H_2O_2 unter gleichen Bedingungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Es muß zu diesen Messungen bemerkt werden, daß aus den Angaben der italienischen Forscher nicht mit voller Deutlichkeit hervorgeht, ob sie den von Lévy bewiesenen langsamen Verlauf der Einwirkung von H_2O_2 auf Titanlösungen genügend berücksichtigt haben. Wasserstoffsuperoxyd würde, auch in kleinen Mengen, natürlich die Messungen sehr beeinflussen. Fluoroxypertitanate zeigen ein niedrigeres Potential.

Die speziellen Reaktionen der einzelnen Ionen werden bei den entsprechenden Wertigkeitsstufen besprochen werden.

Verwendung der Titanverbindungen. Die Hauptverwendung finden die Titanverbindungen als Beizmittel in der Wollfärberei, Baumwollfärberei und zum Färben von Leder (Barnes[61]), Dreher[62]), Knecht[63]), Erban[64])). Es sind ferner mit größerem und geringerem Erfolge Versuche gemacht, Titanverbindungen als Reduktionsmittel für organische Verbindungen (Knecht[63])), als Zusatz bei der Reduktion solcher Verbindungen (Höchster Farbwerke[65])), zur volumetrischen Analyse (Knecht und Hibbert[66]), Stähler[67]), Rhead[68]), Knecht[63]), Jatar[295])), in Form von Peroxydlösungen zur Erkennung kleiner Mengen Fluor (Steiger[296])), zur Herstellung von Titangrün (Elsner[69]), Gentele[70])) und zur Herstellung gelber und rotgelber Glasuren in der Steingut- und Porzellanindustrie zu verwenden. Metallisches Titan soll zur Reduktion andrer Metalle (Escales[71])) und als Zusatz zum Stahl (Bauer[72]), Rossi[73]), Mushet[78]), Bahlsen[78a]), Feise[297])) dienen. Nach anderen Autoren haben Titaneisenlegierungen keinen technischen Wert. Auch andere Legierungen des Titans, z. B. mit Aluminium, sind zu technischer Verwendung empfohlen worden. Eine Reihe von Patenten schützt die Verwendung des Titans (resp. seiner Carbide usw.) zur Herstellung von Fäden elektrischer

Glühlampen, ohne daß bis jetzt Erfolge damit erzielt zu sein scheinen. Andere Vorschläge: Brühl[76]), Kersten[74]), Hopkins[75]) u. a.[77]). Neuerdings sucht man die Fähigkeit des Titans, mit dem Luftstickstoff Nitrid zu bilden und die Zersetzung des letzteren mit Wasserdampf zu Oxyd und Ammoniak bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren, technisch zur Ammoniakdarstellung auszunutzen.

Erkennung der Titanverbindungen. Das Titan gibt mehrere charakteristische Reaktionen, die seine leichte Identifizierung ermöglichen.

Die in der Regel als Derivate des vierwertigen Titans vorliegenden Verbindungen werden durch Reduktionsmittel, wie Zink und Säure oder hydroschweflige Säure, in blaue oder violette $Ti^{\cdots}$-Verbindungen überführt und zwar in saurer, neutraler und alkalischer Lösung; im letzteren Falle scheidet sich dunkelblaues oder schwarzes Titanihydroxyd ab. Diese Stoffe gehen an der Luft wieder in die farblosen Verbindungen des vierwertigen Ti über. Siehe hierzu auch Reichard[298]) und Giles[299])).

Wasserstoffsuperoxyd ruft schon in außerordentlich verdünnten Lösungen eine charakteristische Gelbfärbung hervor, die auch in sauren, nicht jedoch in fluorwasserstoffsauren Lösungen eintritt, im Gegensatz zum Cerium. V, Mo, Wo und Cr dürfen nicht anwesend sein, Fe erfordert Anwendung alkalischer Lösungen. Reichard[228]) hat untersucht, durch welche Substanzen die Reaktion beeinträchtigt oder verstärkt wird, und welche anderen Superoxyde die Gelbfärbung hervorrufen.

Auf der Wirkung von durch Autoxydation entstandenem H_2O_2 beruht auch nach Stähler[22]) die sog. Ätherreaktion, Gelbfärbung von Titanlösungen durch Äther. Dieselbe tritt bei frischem Äther, der von H_2O_2 frei ist, nicht sofort ein.

Eine empfindliche Farbenreaktion mittels Salizylsäure, die nur bei Gegenwart von V, Mo, Wo nicht anwendbar ist, hat Jorissen[33]) angegeben. Eine andere, besonders empfindliche Farbenreaktion erhält man nach Fenton[294]) durch Dioxymaleinsäure. Färbungen mit Phenolen und phenolartigen Körpern beschreibt Lévy.[14]) Sehr empfindlich ist auch nach Knecht[63]) die Entfärbung von Indigo durch reduzierte Titanlösungen.

Zum mikrochemischen Nachweis ist besonders das Kaliumtitanfluorid geeignet.

Schmilzt man die zu untersuchende Substanz mit Natriumcarbonat am Platindraht in der inneren Flamme des Bunsenbrenners bis zur Verflüchtigung des Natriums, so machen sich Spuren von Titan durch Bildung der kupferroten Würfel des Kohlenstoff-Stickstofftitans (s. dieses) bemerkbar (Lüdeking[250])).

Die Phosphorsalzperle erscheint, wenn TiO_2 darin gelöst ist, in der oxydierenden Flamme farblos, in der reduzierenden heiß gelblich, kalt blauviolett. Siehe besonders Bunsen und G. Rose[249]). Auch das Verhalten der Boraxperle ist charakteristisch (s. die analytischen Lehrbücher).

Die übrigen Reaktionen sind im allgemeinen Teil jeder Wertigkeitsstufe aufgeführt.

Analyse der Titanverbindungen. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung liegt das Titan wohl stets in der Form vierwertiger Lösungen vor. Zur Herstellung derselben werden die zu untersuchenden Mineralien usw. mit Bisulfaten oder Carbonaten aufgeschlossen und die entstehenden Sulfate bzw. Alkalititanate in Wasser bzw. Salzsäure gelöst. Die Fällung (s. dazu Lévy[14])) geschieht in der Regel durch Ammoniak in der Kälte oder Wärme, durch bloßes Aufkochen der Lösungen, durch Ammoniumacetat in der Hitze. Auch Kochen mit schwefliger Säure führt zum Ziele. Über die näheren Umstände,

unter denen diese Fällungen eintreten, differieren die Angaben häufig. Durch Weinsäure und andere organische Körper wird die Fällung vielfach verhindert.

Maßanalytische Bestimmungen, deren Brauchbarkeit zweifelhaft ist, beruhen auf der Oxydation von (zu Titanisalzen) reduzierten Lösungen z. B. mittels $KMnO_4$ (Fuchs[79]), Pisani[80]), Rammelsberg[81]), Marignac[119]), Truchot[82]), König und v. d. Pfordten[20]), Manchot und Richter[130]), (s. a. Diethelm[303])), Knecht[63]), Wells und Mitchel[83]), Gallo[84]), Wiegand[85])), Hinrichsen[300]), Newton[301])).

Kolorimetrisch bestimmt man die Titansalze mittels der durch H_2O_2 hervorgerufenen Gelbfärbung (Weller[23]), Dunnington[86]), Brakes[87]), Faber[88]), Walton[89]), Hillebrand[90]) u. a.).

Den Gehalt an Titanisalzen kann man in Titanlösungen außer auf maßanalytischem Wege auch durch Messung des Wasserstoffs ermitteln, den Titanihydroxyd in Berührung mit Alkalien entwickelt (Ebelmen[11])).

Spezielle Untersuchungsmethoden beschreiben u. a. Ledebour[91]), Brakes[87]), Baskerville[92]), Bogardus[93]), Burmann[94]), Walton[89]) für Eisenerze, Holland[95]), Truchot[82]), Vogt[27]), für Silicate, Riley[96]), Drown[97]), Waterhouse[98]), Wdowiszewski[126]) für Titaneisen und Titanstahl, Pellat-Fribourg[99]) für Böden und Aschen.

Von den zahlreichen Arbeiten über Bestimmung und Trennung des Titans von andern Körpern seien hier nur die folgenden erwähnt:

Bestimmung: Rose[6]), Knop[100]), König[101]), Rocholl[102]), Weller[23]), v. d. Pfordten[19]), Lévy[115]), Classen[25]), Noyes[103]), Jones[104]). Trennung von Kieselsäure: Scheerer[105]), Streit und Franz[40]), Forbes[106]), Roussel[107]), Bettel[108]), Turner[109]), Morgan[110]), Holland[95]). Von Phosphorsäure: Drown und Shimer[111]), Jennings[112]). Von Zirkonium und Thorium: Herrmann[114]), König[116]), Bayley[117]), Dittrich und Pohl[118]), Dittrich und Freund[293]). Von Niob und Tantal: Marignac[119]), Knop[120]), Demarçay[121]), Osborne[122]). Von Eisen: Rose[6]), Berzelius[8]), Berthier[10]), Stromeyer[123]), Riley[96]), Forbes[106]), Streit und Franz[40]), Bogardus[93]), Wiegand[85]), Classen[25]), Baskerville[92]), Wells und Mitchell[83]), Faber[88]), Magri und Ercolini[124]), Gooch und Newton[125]), Wdowiszewski[126]). Zusammenstellung der Literatur: Weber[252]).

Verbindungen des zweiwertigen Titans.

Allgemeines. Das Titanoion. Die Titanoverbindungen sind nur wenig untersucht worden. Im wasserlöslichen Zustande ist, abgesehen von dem Titanojodid, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen zu sein scheint, überhaupt nur das Chlorid bekannt, das am besten nach v. d. Pfordten[19, 20]) durch kräftige Reduktion des wasserfreien Tetrachlorids (mittels Natriumamalgam oder Schwefelwasserstoff) gewonnen werden kann. Reduktionen in wäßriger Lösung mit Zink und Salzsäure oder auf elektrolytischem Wege sollen nur bis zur dreiwertigen Stufe führen. Es ist ferner zweifelhaft, ob beim Auflösen von metallischem Titan in Säuren Titanoverbindungen entstehen (Wöhler[7]), Weber[44]), Glatzel[59]), Rammelsberg[127]), v. d. Pfordten[19]), Stähler[22])). Nach einer Bemerkung von Piccini und Marino[128]) gelang es diesen Autoren überhaupt nicht, auf wässerigem Wege Titanoverbindungen zu erhalten. Ob das Ion $Ti^{\cdot\cdot}$ farblos, gelb oder braun gefärbt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Eine starke Elektroaffinität scheint ihm nicht zuzukommen, wie aus der scheinbaren Existenz von komplexen Oxalaten sowie

aus der Nichtexistenz eines Carbonats und Cyanids hervorgeht. Auch reagiert eine Titanochloridlösung gegen Pflanzenfarben (welche?) sauer.[19])

Das Ion $Ti^{\cdot\cdot}$ gibt nach v. d. Pfordten folgende Reaktionen, die unter sorgfältigem Luftabschluß ausgeführt werden müssen: Alkalien, Alkalicarbonate, Alkalicyanide, Schwefelammonium fällen tiefschwarzes Titanohydroxyd (s. dieses). In verdünnten Säuren löst sich dieses mit gelber, in konzentrierten mit brauner Farbe. Natriumphosphat fällte blauschwarzes Oxydulphosphat (nicht weiter untersucht); der durch Natriumoxalat gefällte grünbraune Niederschlag löst sich im Überschuß des Fällungsmittels mit tief rotbrauner Farbe; über die Beständigkeit der dabei entstehenden Komplexe ist nichts bekannt; Ferrocyankalium fällt dunkelbraun, Ferricyankalium rotbraun, Ammoniummolybdat dunkelbraun und bernsteinsaures Natrium grünschwarz. Gerbsäure gibt eine dunkelbraune Lösung, Natriumacetat eine im Überschuß mit brauner Farbe lösliche grünschwarze Fällung. Alle diese Niederschläge sind sehr leicht oxydabel.

Zur Unterscheidung der Lösungen des zweiwertigen Titans von denen des dreiwertigen und vierwertigen hat man nach v. d. Pfordten eine scharfe Reaktion in der Braunfärbung, die durch Kaliumrhodanid und Salzsäure eintritt und beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht.

Die Verbindungen des zweiwertigen Titans bedürfen dringend der exakten Untersuchung, die Piccini und Marino in Aussicht gestellt haben.

Titanochlorid, $TiCl_2$, wurde zuerst von Friedel und Guérin[129]) als ein schwarzes Pulver durch Zersetzung des Trichlorids bei dunkler Rotglut erhalten, wobei dasselbe in flüssiges Tetrachlorid und nichtflüssiges Dichlorid zerfiel. Es gelingt aber nach dieser Methode nur schwer, durch Behandeln mit Wasser das Reaktionsprodukt frei von Oxychlorid und Trichlorid zu erhalten. O. v. d. Pfordten[19, 20]) bewirkte die Reduktion des Tetrachlorids durch Natriumamalgam oder H_2S in der Kälte. Das Tetrachlorid bedeckt sich dabei mit einem schwarzen Körper, dem Dichlorid. Bei längerer Einwirkung des letzteren auf überschüssiges Tetrachlorid bildet sich sekundär Trichlorid. Zur Reindarstellung entfernt man das unveränderte Tetrachlorid durch Abdestillieren im Kohlensäurestrom.

Über die Eigenschaften des Chlorids gehen die Angaben auseinander. Während es nach Friedel und Guérin Wasser unter Wasserstoffentwicklung heftig, bisweilen mit Feuererscheinung, zersetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht, auch mit Alkohol heftig Wasserstoff entwickelt, gleichfalls unter Bildung einer gelbgefärbten Lösung, löst es sich nach v. d. Pfordten in Wasser und Alkohol bei Luftabschluß ruhig zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit, die beständiger (?) sein soll als eine Trichloridlösung und sich nur allmählich an der Luft oxydiert. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist $TiCl_2$ unlöslich, im Wasserstoffstrom erst bei Rotglut flüchtig, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Entwicklung von Tetrachloriddämpfen, während TiO_2 zurückbleibt. Brom bildet ein Chlorobromid (s. dieses).

Titanojodid, TiJ_2. Titantetrajodid kann durch Ag oder Hg zu TiJ_2 reduziert werden. Zwecks Darstellung mittels Hg erhitzt man TiJ_4 bei dunkler Rotglut in einem mit Quecksilberdampf beladenen Wasserstoffstrom. Das Titanojodid findet sich im Sublimat neben überschüssigem TiJ_4 in Gestalt schwarzer, glänzender, unschmelzbarer, sehr hyproskopischer Blättchen. Es besitzt die Dichte $D^{20} = 4{,}3$ und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wasser und wässerige Alkalien zersetzen, konzentrierte Flußsäure löst beim Erwärmen

völlig auf, Salpetersäure und Schwefelsäure greifen in der Kälte heftig an, Salzsäure löst in der Siedehitze zu einer blauen Flüssigkeit; wässeriges Ammoniak bildet schwarzes Hydroxyd. Sauerstoff oxydiert die Substanz bereits unterhalb der Rotglut zu TiO_2 und Jod, Chlor verwandelt bei gelindem Erhitzen in Chlorid, Chlorwasserstoffgas bildet mit dem Jodür in der Hitze eine gelbe, sublimierbare Verbindung, Wasserstoff ist bei dunkler Rotglut ohne Einwirkung, bei heller Rotglut reduziert es zu amorphem Titan (Defacqz und Copaux[288])).

Titanohydroxyd entsteht aus den $Ti^{\cdot\cdot}$-Lösungen durch OH'-Ionen als schwarzer Niederschlag. Derselbe wird durch Oxydation an der Luft zuerst blau, dann weiß, soll jedoch nach v. d. Pfordten beständiger sein als Titanihydroxyd.

Titanmonoxyd, TiO, ist in reinem Zustande nicht mit Sicherheit bekannt. Gemengt mit anderen Verbindungen entsteht es nach älteren Angaben bei der Reduktion der Titansäure durch Kohle oder Metalle, wie Zink und Magnesium. In schönen schwarzen prismatischen Kristallen soll das Oxyd nach Moissan[17]) erhalten werden, wenn man TiO_2 unter geeigneten Verhältnissen im elektrischen Ofen mit Kohle zusammenschmilzt. Bei starker Hitze verflüchtigt es sich.

Das Titanohydroxyd geht beim Entwässern zu schnell unter Wasserzersetzung in Titansäure über, um zur Darstellung des Monoxyds dienen zu können.

Titanosulfid, TiS. Diese sehr beständige Verbindung ist hauptsächlich von v. d. Pfordten studiert worden. Sie entsteht beim Erhitzen des Disulfids oder Sesquisulfids im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur, die oberhalb des Erweichungspunktes des Glases liegt; doch sind die Gasreaktionen noch keineswegs geklärt. Das Monosulfid erscheint dabei in Pseudomorphosen nach dem angewandten Sulfid. S. a. Thorpe[253]). Es stellt eine metallisch aussehende dunkelrote, wismutähnliche Masse dar, die an der Luft durchaus beständig ist und von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu TiO_2.

Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser oxydieren nur schwierig, Alkalilösungen und Flußsäure sind ohne Einwirkung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es. Ob das Monosulfid wirklich als eine Verbindung des zweiwertigen Titans anzusehen ist, läßt sich nicht entscheiden, da es noch nicht in ionisierte Titanoverbindungen übergeführt worden ist.

Titanosulfat entsteht nach Stähler[22]) beim Auflösen von Titan in Schwefelsäure. (S. dazu die Bemerkungen unter „Allgemeines".)

Verbindungen des dreiwertigen Titans.

Allgemeines. Das Titaniion. Die Verbindungen des dreiwertigen Titans entstehen aus denen des vierwertigen in Lösung durch Reduktion mit Zink und Säure oder auf elektrolytischem Wege. Die Reduktion geht dabei nach Pisani[80]) und Knecht[63]) stets nur bis zu dieser Stufe (vgl. jedoch v. d. Pfordten). Die ausgedehnten Untersuchungen von Diethelm und Förster[302]) haben dies bestätigt. Auch durch Wasserstoff kann nach diesen Autoren an platiniertem Platin die Reduktion der $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen bewirkt werden. Sie führt zu einem Gleichgewichtszustand (Näheres s. u. „Titanisulfat"). Die Vorgänge bei der Auflösung von metallischem Titan in Säuren sind oben erörtert worden.

Das Ion $Ti^{\cdots}$ zeigt starke Neigung zur Betätigung der vierten Valenz und übertrifft darin nach Knecht sogar das Ion $Sn^{\cdot\cdot}$. Die reduzierende Kraft der Lösungen geht aus folgenden Reaktionen hervor: Wässerige schweflige Säure wird beim Kochen zu Schwefel reduziert, wobei hydroschweflige Säure als Zwischenprodukt nachgewiesen ist. Die Ionen $Au^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ werden entladen, den Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdots}$ wird je eine Ladung entzogen (Ebelmen, Knecht). Nach Wiegand[85]) stellt sich beim Eisen ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem eine kleine Menge Ferrisalz neben Titanisalz und viel Ferrosalz vorhanden ist. Nach Knecht geht dagegen die Reduktion von Ferrilösungen quantitativ vor sich, doch bezieht sich seine Beobachtung auf die Lösung des Chlorürs. Bei einem größeren Überschuß von $Ti^{\cdots}$, am besten in der Lösung des Sulfats, wird auch den Ionen $Cu^{\cdot}$ ihre Ladung entrissen (Knecht). Andererseits werden jedoch nach Fuchs[79]) durch überschüssiges Kupfer Lösungen des vierwertigen Titans quantitativ zu Titanilösungen reduziert, doch bezieht sich diese Angabe auf salzsaure Lösungen, in denen die Tendenz $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ infolge der geringen $Cu^{\cdot}$-Konzentration stark erhöht ist. Es scheint ein noch nicht aufgeklärter Gleichgewichtszustand zu bestehen.

Auch organische Verbindungen werden kräftig reduziert. So gehen Nitroverbindungen glatt in Amine über, Azokörper werden in wenigen Sekunden entfärbt usw. (Knecht).

Bei der Oxydation der Titanilösungen mit Permanganat oder Chromsäure werden nach Manchot und Richter[130]) auf 1 Äq. Sauerstoff, das zur Oxydation nötig ist, zwei weitere Äquivalente Sauerstoff frei gemacht, so daß im ganzen drei Äquivalente umgesetzt werden. Zur Erklärung dieses bei vielen anderen Verbindungen in ähnlicher Weise beobachteten Vorgangs siehe Haber[131]), Manchot und Wilhelms[132]).

Obgleich keine Messungen vorliegen, kann man doch sagen, daß dem dreiwertigen Titan nur eine schwache Elektroaffinität zukommt, die jedoch stärker ist als die des vierwertigen Titans. Es geht dies aus der starken Neigung zur Komplexbildung hervor, die sich in der Existenz von komplexen Sulfaten, Fluoriden, Oxalaten kundgibt. Wiederum zeigt sich bei den Oxalaten z. B. die geringere Beständigkeit dieser Komplexe, der stärkere Zerfall in die Einzelionen gegenüber denen des vierwertigen Titans in der leichten Abscheidung basischer Salze aus diesen Lösungen; auch ist die Konzentration der Ionen $Ti^{\cdots}$ darin noch so stark, daß beim Zusatz von OH'-Ionen das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds überschritten wird, was beim vierwertigen Titan nicht durchweg der Fall ist. Auch zeigen die Lösungen des dreiwertigen Titans deutlich eine geringere hydrolytische Spaltung. Vergleiche mit den Lösungen des zweiwertigen Titans lassen sich wegen der dürftigen Kenntnis, die wir von diesen haben, nicht durchführen.

Das Ion $Ti^{\cdots}$ scheint sich in Lösung stets weitgehend mit einem Neutralteil, der aus Wasser oder aus Wasser und sauren Gruppen besteht, zu verbinden. Die Farbe der so verstärkten Ionen ist, je nach dem Neutralteil, violett oder grün. Es tritt also hier, wie bei den benachbarten Elementen der dritten Horizontalreihe des periodischen Systems, dem Chrom und Vanadin, die von Werner als Hydratisomerie bezeichnete Erscheinung auf (siehe Titanichlorid).

Die Titanilösungen geben folgende Reaktionen: Ionen OH' (auch diejenigen der Alkalicarbonate und des Schwefelammoniums) fällen dunkelbraunes (nach anderen kirschrotes oder schwarzes) Hydroxyd, das sich sehr leicht,

unter Umständen unter Wasserstoffentwicklung, oxydiert (s. dieses). Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung, Ferrocyankalium gibt nach v. d. Pfordten einen zimmetbraunen, Ferricyankalium einen kaffeebraunen Niederschlag. Nitroprussidnatrium fällt schwarzbraun. Natriumacetat verhält sich gegen Titanisalze wie gegen Ferri- oder Aluminiumverbindungen, indem in der Kälte kein Niederschlag entsteht und in der Hitze ein basisches Acetat ausfällt. Natriumformiat reagiert ähnlich. Bemerkenswert ist das Verhalten des dreiwertigen Titans gegen organische Oxysäuren (Großmann[133]), das ebenfalls dem des Fe, Cr und Al entspricht. Alkalische weinsaure oder zitronensaure Lösungen enthalten tief dunkel gefärbte Komplexe, ohne daß sich Titanihydroxyd ausscheidet. Ob Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Titan eingetreten ist, bleibe dahingestellt. Für weitere Reaktionen der Titanilösungen vgl. v. d. Pfordten sowie Großmann.

Titanifluorid, TiF_3. Löst man Titanimetall in Flußsäure, so entsteht nach Glatzel[59]) kein Trifluorid, sondern stets Tetrafluorid. Weber[44]) erhielt das wasserfreie Salz durch Glühen von K_2TiF_6 im Wasserstoffstrom als violettes, unlösliches Pulver, während Hautefeuille[134]) es als purpurrot und wasserlöslich beschreibt. In Lösung erhält man es durch Reduktion von K_2TiF_6 mit Zink und Salzsäure (Rammelsberg[127])) oder Natriumamalgam (v. d. Pfordten[19])). In den Lösungen, die wie die Chloridlösungen (s. diese) bald grün, bald violett gefärbt sind, sind Alkalisalze von — im freien Zustande nicht bekannten — Titanifluorwasserstoffsäuren vorhanden, von denen Piccini[21]) und Petersen[254]) ein K- und NH_4-Salz vom Typus Me_2TiFl_5 und ein Salz $(NH_4)_3TiF_6$ isoliert haben. Die kristallinischen, sämtlich der violetten Reihe angehörenden Salze sind nach Piccini in Wasser fast unlöslich, in Säuren mit grüner Farbe löslich. Das Triammoniumsalz ist nach Petersen leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkalifluoriden und anscheinend isomorph mit den analog zusammengesetzten Verbindungen $(NH_4)_3CrF_6$, $(NH_4)_3VF_6$ und $(NH_4)_3FeF_6$. Es geht an der Luft durch Autoxydation partiell in ein Fluoroxypertitanat (s. dieses) über (Piccini).

Titanichlorid, Titansesquichlorid, $TiCl_3$ wurde wasserfrei zuerst von Ebelmen[11]) erhalten, der mit $TiCl_4$-Dämpfen beladenen Wasserstoff durch ein rotglühendes Rohr leitete; das Trichlorid setzt sich dabei als violettes Pulver im kälteren Teil ab. Es bildet sich auch bei der Reduktion von $TiCl_4$ mit reduziertem Silber bei 180—200° im zugeschmolzenen Rohr (Friedel und Guérin[129])), oder mit Hg (Thorpe[253])), oder, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch von $TiCl_4$ und H schlagen läßt (Emich[135])), ferner durch Einwirkung von Quecksilberalkyl- bzw. -Arylverbindungen (Levy[14])). Auch $TiCl_2$ setzt sich mit $TiCl_4$ langsam zu $TiCl_3$ um (v. d. Pfordten).

Das wasserfreie Chlorid zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Tetrachlorid, welches verdampft, und Dichlorid, das zurückbleibt. Beim Erhitzen an der Luft entweicht gleichfalls $TiCl_4$ und TiO_2 bleibt zurück.

In Lösung erhält man das Titanichlorid durch Auflösung von metallischem Titan (s. oben) und durch Reduktion salzsaurer Lösungen des vierwertigen Titans.

Als festes Hydrat, in Lösung und in Verbindung mit Alkalichloriden existiert es in einer violetten und einer grünen Form, ganz analog dem Chromichlorid und Vanadichlorid (cf. Stähler). Sieht man von dem grünen Hydrat Glatzels[59]) $TiCl_3 \cdot 4H_2O$, dessen Existenz Polidori[136]) und Stähler[22]) bestreiten, ab, so hat man ein violettes Hydrat $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, das sich aus

wäßrigen Lösungen bildet (Polidori) und ein grünes, $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Dieses erhält man nach Stähler, wenn man die konzentrierte wäßrige Lösung des violetten Salzes mit absol. Äther überschichtet und diesen mit Chlorwasserstoffgas unter starker Kühlung sättigt; das Hydrat scheidet sich aus der grünen ätherischen Lösung kristallisiert aus. Es ist so unbeständig, daß schon bei Entfernung des anhaftenden salzsauren Äthers und Auswaschen mit gewöhnlichem Äther Rückbildung des violetten Salzes eintritt.

Die alkoholische Lösung von $TiCl_3$ ist grün gefärbt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung in Wasser ergab für das violette Hydrat Werte, die eine starke Hydrolyse anzeigen und denen des violetten Chromchlorids nahezu gleich sind. Im violetten Hydrat ist das ganze Chlor durch Thalloion ausfällbar, das Salz also normal ionisiert. Im grünen Hydrat ist eine solche Bestimmung nicht ausgeführt, doch spricht die Entstehung desselben und die Analogie des grünen Chromchlorids dafür, daß hier ein Teil des Chlors sich in dem das $Ti^{\cdots}$-Ion verstärkenden Neutralteil befindet. Von der grünen Titanichlorwasserstoffsäure leiten sich ein Cäsium- und Rubidiumsalz vom Typus $TiCl_5Me_2 \cdot H_2O$ ab, die aus stark sauren Lösungen kristallisieren (Stähler). In Wasser sind dieselben mit violetter Farbe löslich. Auch ein Salz der violetten Reihe, $TiCl_5Cs_2 \cdot 4H_2O$, ist, in unreinem Zustande, aus der wässerigen Lösung der Komponenten erhalten worden.

Titanioxychlorid entsteht nach Friedel und Guérin als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dichlorids und kann auch durch Überleiten eines mit $TiCl_4$ gesättigten Wasserstoffstromes über zur Weißglut erhitztes Titandioxyd in braunen, im durchfallenden Licht rot erscheinenden Blättern erhalten werden.

Titanibromid, $TiBr_3 \cdot 6H_2O$, entsteht nach Stähler aus einer elektrolytisch reduzierten Tetrabromidlösung beim Einleiten von HBr als violetter Kristallbrei. Es ähnelt im Verhalten dem violetten Chlorid, ist aber unbeständiger; an der Luft zerfließt es zu einer braunen rauchenden Flüssigkeit.

Titanijodid, $TiJ_3 \cdot 6H_2O$, entsteht als violette Kristallmasse ebenso wie das Bromid, ist aber noch zersetzlicher als dieses.

Titanirhodanid selbst ist nicht bekannt. Die Salze $Ti(NH_4)_3 \cdot (CNS)_6 \cdot 6H_2O$, braun, und $TiK_3\ (CNS)_6 \cdot 6H_2O$, violett, hat Stähler erhalten.

Titanihydroxyd, $Ti(OH)_3 \cdot xH_2O$, entsteht aus den Titanilösungen durch Fällung mit OH'-Ionen. Die Farbe wird bald als schwarz, bald als kirschrot, braunrot oder dunkelblau angegeben. Beim Auswaschen mit Wasser geht es unter Wasserstoffentwicklung in Tetrahydrat über und entfaltet dabei nach Knecht starke reduzierende Wirkung, indem es z. B. Nitrate zu Ammoniak, Azobenzol zu Hydrazobenzol reduziert. Beim Schütteln mit Luft wird, wie in zahlreichen anderen Fällen von Autoxydationen, auf ein gebundenes Äq. Sauerstoff 1 Äq. H_2O_2 gebildet, das durch Zusatz von $Ca(OH)_2$ bei der Oxydation als solches gewonnen werden kann (Manchot und Richter[130])). Zur Erklärung s. Haber[131]) sowie Manchot und seine Schüler[132]).

Titanioxyd, Titansesquioxyd, Ti_2O_3, soll nach Ebelmen durch starkes Glühen von TiO_2 im Wasserstoffstrom entstehen; jedoch weder Friedel und Guérin[129]), noch Thorpe[137]) und v. d. Pfordten[138]) gelangten auf diesem Wege zu dem reinen Oxyd. Nach Friedel und Guérin entsteht es, wenn man über TiO_2 bei Weißglut ein Gemisch von Wasser-

stoff und $TiCl_4$ leitet, neben Trichlorid und Oxychlorid. Es ist dem Eisenglanz von Elba, überhaupt den anderen Sesquioxyden isomorph. Man hat aus diesem Grunde erst das Titaneisen als isomorphes Gemisch von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 angesehen, bis v. d. Pfordten nachwies, daß es ein Ferrotitanat sei (vgl. auch Groth[257]). Ebelmens Oxyd oxydiert sich beim Erhitzen sehr schwer; es wird nur von konzentrierter Schwefelsäure zu einer violetten Flüssigkeit gelöst.

Brauns[258]) nimmt, entgegen Rose, an, daß in der Phosphorsalzperle, die TiO_2 gelöst enthält, in der reduzierenden Flamme Kristalle von Ti_2O_3 entstehen.

Verbindungen mit Basen, die mit wässerigen Lösungen im Gleichgewicht sein können, sind nicht bekannt.

Titanisulfid, Titansesquisulfid, Ti_2S_3, entsteht in unreinem Zustande, wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über stark erhitztes TiO_2 leitet, während bei niedriger Temperatur TiS_2 entsteht (Rose[6]), Thorpe[137]), s. dazu v. d. Pfordten); ist der Gasstrom sorgfältig getrocknet, so bleibt das TiO_2 unverändert. Es entsteht ferner durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefeldampf und Wasserstoff auf erhitztes Titannitrid (Schneider[47])) und vor allem durch Glühen von TiS_2 im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom (v. d. Pfordten). Im Stickstoffstrom soll nach diesem Autor auch bei den höchsten Temperaturen (?) kein Monosulfid entstehen, während beim Arbeiten mit Wasserstoff eine bestimmte nicht zu hohe Temperatur eingehalten werden muß. Ist dem Wasserstoff H_2S, auch mit kleinem Partialdruck, beigemengt, so soll keine Reduktion des TiS_2 stattfinden. Diese Angaben bedürfen sicher noch einer genaueren quantitativen Feststellung.

Das Sesquisulfid ist ein metallisch grauschwarzes kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft verglimmt, sonst gegen Luft, Wasser, Alkalien und verdünnte Säuren beständig ist. Fluorwasserstoffsäure greift erst bei höherer Temperatur an, konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen zu grünlich gefärbten Flüssigkeiten. Ob diese grüne Farbe davon herrührt, daß in diesen Lösungen das Titan in der dreiwertigen Stufe vorhanden ist, ist nicht bekannt.

Titaninitrid, TiN. Das Titan hat anscheinend eine besondere Atomaffinität zum Stickstoff. Titannitride bilden sich bei allen Reduktionen, bei denen Titan entsteht und der Luftstickstoff nicht auf das sorgfältigste ausgeschlossen wird. Diese Verbindungen wurden lange Zeit für elementares Titan gehalten.

Zu ihrer Darstellung läßt man gasförmiges Ammoniak auf erhitzte Oxyde einwirken (Wöhler) oder reduziert K_2TiF_6 in einer Stickstoffatmosphäre mit Alkalimetallen oder Aluminium (Wöhler und Deville[283])). Auch Einwirkung von Titantetrachloriddämpfen auf NH_4Cl (Wöhler) oder Erhitzen von Tetrachloridammoniak für sich oder im Stickstoffstrom (Wöhler, s. a. Blix und Wirbelauer[237])) führt zum Ziele. Beim Überleiten von Stickstoff über gepulvertes Titan erfolgt die Vereinigung bei 800° unter erheblicher Wärmeentwicklung (Moissan). Am elegantesten stellt man das Nitrid dar, wenn man nach Moissan im elektrischen Ofen Titandioxyd mit oder ohne Kohlezusatz unter Luftzutritt in einem Kohletiegel schmilzt und dabei die Temperatur so reguliert, daß man die Zersetzungstemperatur des Nitrids nicht überschreitet.

Die Zahl der Nitride — nach Wöhler vier — wurde von Friedel und Guérin[129]) auf zwei reduziert, von denen noch wieder eines durch Schneider[47]) als nicht existierend erwiesen wurde. Aber auch die Existenz der von Schneider erhaltenen beiden Nitride kann nicht als sicher bewiesen angesehen werden; es hat vielmehr die Nachprüfung der Untersuchungen Schneiders und seiner Vorgänger durch Ruff und Eisner[265]) ergeben, daß die beschriebenen Substanzen zum größten Teil aus dem Nitrid TiN bestehen, daneben möglicherweise einige Prozente der hypothetischen Ti_3N_4 enthalten, sonst aber vor allem durch einen Gehalt an wechselnden Mengen von an Titan gebundenem Chlor und Sauerstoff charakterisiert sind.

Zur Darstellung des reinen TiN erhitzten Ruff und Eisner Titanchloridammoniak längere Zeit im Ammoniakstrom auf höhere Temperatur; dabei werden Chlor und Sauerstoff vollständig entfernt.

Die Stoffe bilden metallglänzende, kupfer- oder messingfarbene Massen, meist Blättchen, die gepulvert violett oder blau aussehen können. Moissans Nitrid ritzt Rubin und schleift langsam Diamant. Beim Erhitzen auf Kupferschmelzhitze bleiben sie unzersetzt (Wöhler). Schneiders Versuche scheinen für eine geringe Dissoziation bei Rotglut zu sprechen (s. auch Moissan). Beim Glühen an der Luft entsteht TiO_2. Durch Erhitzen mit Alkalien oder Wasserdampf wird Ammoniak abgespalten, wovon man neuerdings technische Anwendung macht (vgl. S. 454). Die Oxyde des Kupfers und Bleis werden beim Glühen unter heftiger Reaktion reduziert. Durch Wasserstoff wird nach Tessié du Motay[238]), der hierauf ein Verfahren der Ammoniakgewinnung basieren wollte, unter Ammoniakabspaltung ein niederes Nitrid gebildet, das dann wiederum durch Stickstoff in das höhere umzuwandeln ist. Es sei hier an die Ergebnisse der Arbeiten von Haber und Nernst erinnert, die sich auf den gleichen Vorgang beim Calcium beziehen und durch die ein derartiger Reaktionsverlauf mit irgendwie erheblicher Ausbeute an NH_3 unwahrscheinlich gemacht wird.

Das reine TiN von Ruff und Eisner stellt eine schön bronzefarbene Substanz dar, deren Zusammensetzung und Oxydationsstufe (bestimmt durch Titration der in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure suspendierten Substanz mittels $KMnO_4$) es einwandfrei als Nitrid des dreiwertigen Titans charakterisieren. Es besitzt die Dichte 5,10 bei 18°.

Titanischwefelsäureverbindungen. Die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion von Titanschwefelsäurelösungen sind von Diethelm und Förster[302]) (vgl. auch Diethelm[303])) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden.

Wird eine in bezug auf Titan 0,46-atomare, für Schwefelsäure (die ganze Schwefelsäure als freie Schwefelsäure in Rechnung gesetzt) 4-normale Lösung reduziert, so nimmt sie zunächst eine tintenartige, schwarzviolette Färbung an und ist schon in dünnen Schichten kaum durchsichtig. Erst, wenn die Reduktion fast vollendet ist, hellt sie sich auf und wird im vollständig reduzierten Zustande rein violett und durchsichtig; aber schon kleine Mengen der unreduzierten Titansulfatlösung rufen die Dunkelfärbung und die Undurchsichtigkeit wieder hervor. Für die Ursache dieses Farbenwechsels resp. die Natur der dabei entstehenden Zwischenverbindungen haben Diethelm und Förster keine Anhaltspunkte finden können.

Die elektrolytische Reduktion ist in ihrem Verlauf vom Material der Kathode beträchtlich abhängig:

Einfluß des Kathodenmaterials auf die Reduktion von 160 ccm einer Lösung von 18 g TiO_2 in 1 Liter 3,0-norm. H_2SO_4. Temp. 20—22°. $D_K = 0{,}01$ Amp./qcm.

Aufgewandte Strommenge in Amp.-Std.	Noch unreduziert vorhandenes TiO_2 in Proz. der angewandten TiO_2					Stromausbeute in Proz. der theoretischen				
	Blei	amalgam. Blei	Kupfer	glattes Platin	platin. Platin	Blei	amalgam. Blei	Kupfer	glattes Platin	platin. Platin
0,5	48,7	45,8	47,2	61,8	50,8	93,7	98,7	96,8	69,9	90,7
1,0	14,7	13,0	16,1	42,0	25,5	60,7	58,3	56,1	35,8	46,0
1,5	2,3	1,4	3,0	27,2	12,0	21,6	20,1	23,0	26,3	24,2
2,0	0,0	0,0	0,0	16,6	8,03	4,0	2,4	5,3	18,5	8,8
2,5	—	—	—	8,7	6,04	0,0	0,0	0,0	13,7	1,7
3,0	—	—	—	2,8	6,04	—	—	—	10,0	0,0
3,5	—	—	—	0,5	6,04	—	—	—	3,7	0,0
4,0	—	—	—	0,0	6,04	—	—	—	0,9	0,0

Es ergibt sich also, daß von den angewendeten Kathodenmaterialien das glatte Platin die schlechtesten Stromausbeuten liefert, daß unter den benutzten Bedingungen an ihm vom Beginn der Elektrolyse an die Reduktion von Wasserstoffentwicklung begleitet wird. Am Blei, amalgamierten Blei und am Kupfer ist die Ausbeute etwa gleich günstig. An platiniertem Platin ist die Stromausbeute noch erheblich besser als am glatten Platin; während aber an diesem und den übrigen benutzten Kathodenmaterialien die Reduktion fortschreitet, bis alles vorhandene vierwertige Platin in dreiwertiges verwandelt wird, hört sie am platiniertem Platin schon vorher auf und zwar unter den hier benutzten Bedingungen dann, wenn etwa noch 6 Proz. des Titanisulfats unreduziert sind.

Die Potentiale der erwähnten Lösungen wurden gegen eine Quecksilber-Mercurosulfatelektrode, die mit 2-normaler Schwefelsäure beschickt war (ε_h bei 18° nach Wilsmore zu $= + 0{,}676$ Volt angenommen), gemessen; der Mittelwert des Normalpotentials war $\varepsilon_0 = + 0{,}056$ Volt, wobei die ε_0-Werte für die einzelnen Lösungen nach der Formel $\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}058 \log \frac{c_{Ti^{\cdots\cdot}}}{c_{Ti^{\cdots}}}$ unter der nicht ganz zutreffenden Voraussetzung berechnet wurden, daß das Verhältnis $\frac{c_{Ti^{\cdots\cdot}}}{c_{Ti^{\cdots}}}$ stets dem Verhältnis der Gesamtkonzentrationen des drei- und vierwertigen Titans $\frac{c_{Ti^{IV}}}{c_{Ti^{III}}}$ gleich sei. Wirklich zeigten auch die Werte ε_0 für die an Ti 0,45-normale an H_2SO_4 4-normale Lösung eine ziemlich gute Konstanz, während bei verdünnteren Lösungen der Einfluß der Hydrolyse größere Differenzen der ε_0-Werte bedingte.

Bei dem Reduktionsgrad von etwa 89 Proz. ist für die 0,45-atomare Lösung $\varepsilon_h = \pm 0$. Es ist also bei diesem endlichen, analytisch feststellbaren $\frac{Ti^{IV}}{Ti^{III}}$-Verhältnis eine solche Lösung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht, da die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in ihr dann auch nicht sehr weit von $^1/_1$ normal entfernt sein dürfte. Hierin liegt die Erklärung für das Verhalten der platinierten Platinelektrode bei der Reduktion: in

Lösungen, bei deren Reduktion das Wasserstoffpotential erreicht wurde, entwickelt sich an dem platinierten Platin Wasserstoff und die Titanreduktion kommt zum Stillstand.

Wie in hochreduzierten Lösungen spontane Wasserstoffentwicklung auftritt, kann umgekehrt durch Wasserstoffgas an platiniertem Platin Reduktion von Titanlösungen bewirkt werden, wenn sie sich auch sehr langsam vollzieht. So zeigten sich nach 1 ½ stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur 25 ccm einer 0,45-atomaren Lösung zu 6,6 Proz. reduziert. 40 ccm Lösung wurden in einem langsamen Wasserstoffstrom an einer platinierten Elektrode von 20 qcm Oberfläche folgendermaßen reduziert:

nach	2	3	4	6	9	13	18	24 Tagen
Reduktionsgrad	22	30	34,5	44,5	58	71	79,5	82 Proz.

Die große Langsamkeit der Reduktion erklärt sich aus der Kleinheit des als Triebkraft wirkenden Potentialunterschiedes zwischen Wasserstoff und der zu reduzierenden Lösung.

Verdünnt man die 0,45-atomare Lösung mit Wasser oder neutralisiert sie teilweise, so wird sie unbeständiger und entwickelt immer leichter, schließlich schon an glattem Plattin und ganz von selbst Wasserstoff. Daß Titanilösungen sich in Gegenwart von Alkalilösungen sehr weitgehend oxydieren und beim Kochen rasch die äquivalente Menge Wasserstoff entwickeln, haben schon Manchot und Richter[130]) festgestellt.

Die Kathodenpotentiale und ihre Änderung mit der Stromdichte sind an verschiedenen Elektrodenmaterialien für die ohne Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs verlaufende Reduktion des Titansulfats sehr wechselnd:

Kathodenpotentiale bei der Reduktion von Titansulfatlösungen an verschiedenen Metallen.

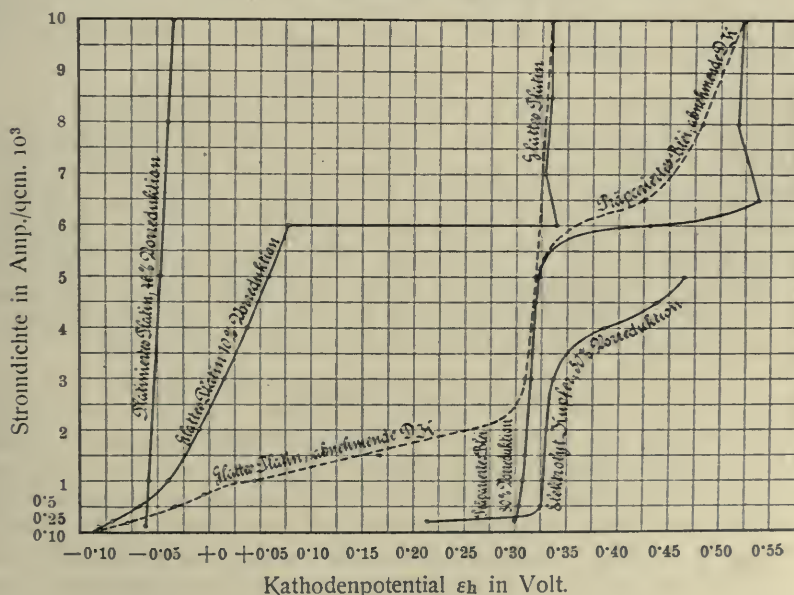


Fig. 1.

Die Stromdichtepotentialkurve steigt am platinierten Platin viel steiler an als am glatten Platin; für Blei- und Kupferkathoden ist die Kurve stark nach der Seite der kathodischeren Potentiale verschoben.

Titanisulfat, $Ti_2(SO_4)_3$ wurde von Stähler und Wirthwein[22]) aus der violetten wässerigen Lösung der Titanischwefelsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure erhalten. Aus der tiefblau gewordenen Flüssigkeit scheidet sich ein zunächst violetter, dann blauer Niederschlag aus, der schließlich, wenn der Siedepunkt auf 190—200^0 gestiegen ist, rein grüne Farbe besitzt und nach dem Auswaschen mit wenig Wasser, Alkohol und Äther ein grünes kristallinisches Pulver darstellt, das sich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von TiO_2 zersetzt. Ähnlich den Sesquisulfaten des Fe, Cr und Vd ist es in Wasser, Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure unlöslich, in verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure mit violetter Farbe löslich.

Die Existenz des von Glatzel[59]) beschriebenen violetten Hydrats $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ wird von Stähler bestritten.

Titanischwefelsäure $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ oder $Ti_3H(SO_4)_5 \cdot 12^1/_2H_2O$, erhielten Stähler und Wirthwein durch wiederholtes Eindampfen bei 60^0 von Titanichlorid in wenig Wasser mit verdünnter Schwefelsäure und durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von Titanschwefelsäure in 50proz. Schwefelsäure, nachdem schon Ebelmen beobachtet hatte, daß Titansesquisulfat stets einen beträchtlichen Überschuß an Schwefelsäure enthält. Mit Eisessig und Äther ausgewaschen, bildet die Titanischwefelsäure ein fein kristallinisches, seideglänzendes violettes Pulver, das sich in Wasser langsam mit violetter Farbe löst und in 60proz. Schwefelsäure, Alkohol, Äther und Eisessig unlöslich ist. Beim Erhitzen tritt zuerst Wasser, dann, unter Grünfärbung der Substanz, Schwefelsäure aus; bei dunkler Rotglut entsteht schließlich TiO_2. Erhitzt man die Titanischwefelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200^0, so entsteht das grüne $Ti_2(SO_4)_3$.

Über die Existenzbedingungen der Titanischwefelsäure und des Titanisulfats läßt sich aus den Angaben über die Darstellungsmethoden leider nichts Genaueres aussagen.

Komplexe Verbindungen der Titanischwefelsäuren.

Man hat im wesentlichen zwei Reihen von Salzen zu unterscheiden, die Salze der oben beschriebenen Titanischwefelsäure und die Titanalaune.

Erstere entstehen beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Mol der komplexen Säure mit $2^1/_2$ Mol des Alkalisulfats in hellblauen Kristallen. Dargestellt sind $Ti_3(NH_4)(SO_4)_5 \cdot 9H_2O$ und $Ti_3Rb(SO_4)_5 \cdot 12H_2O$. Die Salze sind an der Luft ziemlich haltbar, in Wasser und Schwefelsäure aber schwer löslich, in Salzsäure löslich. Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure spaltet in grünes Titanisulfat und Alkalisulfat (Stähler und Wirthwein).

Durch die Bildung der Alaune tritt das dreiwertige Titan in enge Beziehungen zu den anderen alaunbildenden Gliedern der dritten Horizontalreihe des Systems. Die Alaune (Piccini[139])) kristallisieren aus den nicht zu stark sauren Lösungen der Komponenten und lassen sich aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisieren. Ebenso wie bei den andern Alaunen nimmt die Löslichkeit mit steigender Elektroaffinität des Alkalimetalls ab, so daß das Cäsiumsalz wenig löslich, daher leicht darstellbar, das Rubidiumsalz bedeutend leichter löslich ist und die andern Salze sich wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse überhaupt nicht darstellen lassen. Die Verbindungen ent-

sprechen in der Zusammensetzung — $Ti_2M_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$ — und Kristallform — regulär-pentagonalhemiëdrisches System — völlig dem Alauntypus. Kombinationen von Oktaeder und Pyritoeder sind bevorzugt. Der Cäsiumalaun ist hellrotviolett, der Rubidiumalaun rein rot gefärbt. Berechnungsindizes nach Bartalini (bei Piccini):

Alaun	Angewandtes opt. Prisma	Rot	Gelb	Grün	Blau	Violett
Cs	$111 : \bar{1}\bar{1}1$	1,4716	1,4747 für Na-Licht: 1,4736	1,4760	1,4799	1,4820
Rb	$111 : \bar{1}\bar{1}1$ unvollkommen	1,4649 ±0,0009				
Rb	$\bar{2}01 : 001$ unvollkommen	1,4614				

Die Komplexbeständigkeit der Salze ist offenbar eine geringe. Aus Wasser lassen sie sich überhaupt nicht umkristallisieren.

Ein Doppelsulfat $Ti_2Na_2(SO_4)_4 \cdot 5 H_2O$ entsteht beim Eindampfen einer elektrolytisch reduzierten Natriumtitansulfatlösung als violette kristallinische, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Masse. Von den Alaunen ist dieses Salz verschieden (Spence und Sons[140]), Knecht[63]).

Titaniformiat, kristallinischer grüner Körper (Stähler).

Titaniacetat, Spence und Sons[140]). Ein Doppelsalz der Formel $Ti_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2 \cdot CH_3CO_2Na \cdot 4 H_2O$, das in grünen Blättchen kristallisiert, beschreibt Stähler[22]).

Titanioxalat, $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$, scheidet sich nach Stähler[22]) aus einer Titanichloridlösung, die mit überschüssiger Oxalsäure versetzt ist, auf Zusatz von Alkohol in braunen Krusten ab, die aus mikroskopischen gelben schräg abgeschnittenen Prismen bestehen. Die Verbindung löst sich in Wasser, nicht jedoch in Alkohol und Äther.

Von der an sich nicht bekannten Titanioxalsäure leiten sich goldgelbe, in Lösung braunrot gefärbte NH_4-, K- und Rb-Salze vom Typus $TiM(C_2O_4)_2 \cdot 2 H_2O$ ab.

Aus der Farbe aller dieser Verbindungen geht hervor, daß sie komplexe Anionen enthalten. Doch ist der Grad der Komplexität entsprechend der gegenüber dem Ion $Ti^{::}$ immerhin gesteigerten Elektroaffinität des Ions $Ti^{\cdots}$ kein großer. Die Komplexe sind in den Lösungen so weit dissoziiert, daß beim Kochen basische Salze entstehen und bei Zusatz von OH'-Ionen das Löslichkeitsprodukt des Titanihydroxyds überschritten wird.

Verbindungen des vierwertigen Titans.

Allgemeines. Die Verbindungen des vierwertigen Titans bilden sich sehr leicht aus denen aller anderen Valenzstufen dieses Elements.

Das Titandioxyd hat in diesen Verbindungen amphoteren Charakter und tritt als — sehr schwache — Base oder Säure auf.

Als Base fungiert es gegenüber starken Säuren, in denen sich das Hydrat, wenn frisch gefällt und kalt ausgewaschen, leicht löst. Aus den Lösungen scheidet es sich infolge starker Hydrolyse je nach der Menge der vorhandenen

$H^{\cdot}$-Ionen beim Kochen oder auch beim Stehen in der Kälte mehr oder weniger vollständig in hydratischer Form ab. Das Ion $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist offenbar nur in äußerst geringer Menge vorhanden. Messungen liegen nicht vor. Nach dem Verhalten wird man in vielen Lösungen Ionen $TiO^{\cdot\cdot}$ und andere verstärkte Kationen anzunehmen haben (vergl. Titanoxychloride). Die Existenz titanhaltiger Kationen folgt nur aus der Fällung des Hydrats durch die OH'-Ionen der Alkalien, Erdalkalien, Alkali-, Barium-Carbonate, Alkalicyanide und des Schwefelammoniums. Die Hauptmenge des Titans aber ist in vielen Lösungen offenbar in Form von komplexen Anionen enthalten. Die Tendenz zu deren Bildung ist in manchen Fällen (Weinsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure) so groß, daß nicht genug Kationen vorhanden sind, um eine glatte Hydroxydbildung mit zugesetzten OH'-Ionen zu ermöglichen.

Die Hydrolyse führt in den wäßrigen Lösungen beim Stehen in der Kälte, beim Aufkochen und noch mehr beim oftmaligen Eindampfen so weitgehende Veränderungen herbei, daß die Lösungen je nach ihrer Vorgeschichte mit Säuren und Salzen extrem verschiedene Reaktionen geben. Man hat im wesentlichen zu unterscheiden: a) Lösungen der sogenannten Orthotitansäure, die in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich ist und b) Lösungen der polymerisierten oder kondensierten sogenannten Metatitansäure, die in Wasser zum Teil kolloidal löslich, in Säuren unlöslich ist und in deren Lösungen alle Säuren und viele Salze Fällungen hervorrufen.

Untersuchungen über diese — nicht einfachen — Verhältnisse liegen beim Titan, im Gegensatz zum Zirkonium, das ganz ähnliche Erscheinungen zeigt und in dieser Beziehung recht eingehend studiert ist, gar nicht vor. Die älteren zahlreichen Angaben über Reaktionen der Titansäurelösungen sind oft ohne Berücksichtigung des Zustandes der Lösung gemacht. Man kann daher meist nicht unterscheiden, ob die entstehenden Fällungen durch Ionenreaktionen zustande kommen oder kolloidale, infolge starker Adsorption unreine Titansäureniederschläge sind, deren Entstehung der pektisierenden Wirkung der zugesetzten Ionen zuzuschreiben ist. Eine Aufzählung dieser Reaktionen findet sich im Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 41—42. Ähnliche Unklarheiten ergeben sich in bezug auf die Färbungen, die durch Reduktion solcher Lösungen mit Zn, Sn oder Fe hervorgerufen werden. Von den Reaktionen seien hier nur die Fällbarkeit der Orthotitansäurelösungen durch Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure, Chromsäure, Oxalsäure (komplizierte Verhältnisse, s. Titanoxalsäure), Weinsäure und Gerbsäure erwähnt.

Die Reaktionen der Alkalititanatlösungen, in denen TiO_2 als elektronegativer Bestandteil fungiert, sind unten beschrieben.

Titanfluorid, Titantetrafluorid, TiF_4. Die Angabe Unverdorbens[141]), nach der das wasserfreie Fluorid durch Destillation eines Gemenges von CaF_2 und TiO_2 mit konzentrierter Schwefelsäure in Form eines gelben Öles entsteht, konnte durch Ruff und seine Schüler nicht bestätigt werden. Dagegen erhält man das Fluorid in unreiner Form durch Glühen von Magnesiumtitanfluorid (Marignac[142])) und Bariumtitanfluorid (Emich[143])). Die Reindarstellung gelingt nach drei Methoden (Ruff und Ipsen[144]), Ruff und Plato[145])): durch Einwirkung von elementarem Fluor bei gelinder Wärme auf Titan oder Titancarbid, worauf schon Moissan hinwies, durch Glühen von Titan in gasförmigem Fluorwasserstoff und durch Behandlung von $TiCl_4$ mit wasserfreier Flußsäure. Bei letzterer Methode wird das Tetrachlorid unter starker Kühlung in die Säure gegossen; aus dem Reaktionsgemisch werden zuerst

die überschüssigen und entstandenen Säuren, dann das Fluorid abdestilliert. In jedem Falle ist Ausschluß aller Feuchtigkeit Bedingung.

TiF_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur ein weißes lockeres Pulver vom spezifischen Gewicht 2,798 bei 20,5° und 2,833 bei 11°. Es siedet bei 284° (korr.) und besitzt bei 444° die Dampfdichte 128,95 (berechnet: 124,1). Trockner Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff sind ohne Einwirkung auf das Fluorid, ebenso Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Siliciumtetrachlorid, Siliciumtetrabromid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Schwefelchlorür, Arsentrichlorid, Schwefelsäureanhydrid, Chromsäureanhydrid, Phosphortri- und -pentachlorid, während Schwefelwasserstoff bei Rotglut braunes Disulfid bildet; mit Silicumchloroform entsteht Titantetrachlorid und Siliciumfluoroform. Metalle wie Mg, Na und bei hohen Temperaturen auch Fe, Al und Ca reduzieren zu Titan; ebenso wirkt Bor, während Si hauptsächlich TiF_3 bildet. Mit $POCl_3$ setzt es sich zu POF_3 und $TiCl_4$ um.

Sehr hygroskopisch, löst sich das Titanfluorid in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Bei Eindunsten der Lösung hinterbleibt das kristallisierte Hydrat $TiF_4 \cdot 2H_2O$, welches bereits Berzelius erhalten hat. Beim wiederholten Eindampfen scheiden sich aus der Lösung basische Salze ab. Auch die Auflösung in Alkohol erfolgt unter Wärmeentwicklung. Durch Einengen der Lösung im Vakuum erhält man $TiF_4 \cdot C_2H_5OH$. In Äther ist TiF_4 fast unlöslich.

Durch Überleiten von NH_3 entsteht unter starker Wärmeentbindung eine schneeweiße Masse $TiF_4 \cdot (NH_3)_4$ (Ruff und Ipsen). Da das Überleiten bis zum Erkalten der Masse fortgesetzt wurde, ist die Zersetzungstension des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls unter 1 Atm. Beim Erhitzen im Ammoniakstrom bei 120° erhält die Masse die Zusammensetzung $TiF_4(NH_3)_2$. Aus den wäßrigen Lösungen dieser Körper scheidet sich erst beim Aufkochen Titansäure ab.

Eine Pyridinverbindung $TiF_4 \cdot C_5H_5N$ entsteht aus der Lösung von $TiFl_4$ in Pyridin als kristallinische weiße Masse.

Titanfluorwasserstoffsäure, von der sich eine große Zahl von Salzen ableiten, ist in freiem Zustand nicht existenzfähig. Gasförmige Fluorwasserstoffsäure ist ebenso wie flüssige ohne Einwirkung auf TiF_4. Aus einer Mischung des Fluorids mit wasserfreier HF läßt sich diese bei 20—25° leicht abdunsten (Ruff und Ipsen [144]).

In wäßriger Lösung dagegen sind die komplexen Anionen der Säure (wahrscheinlich TiF_6'') offenbar in großer Zahl vorhanden. Die Leitfähigkeit wäßriger Flußsäure nimmt zu, wenn TiO_2 darin aufgelöst wird; es beruht dies offenbar darauf, daß die Titanfluorwasserstoffsäure (ebenso wie Kieselfluorwasserstoffsäure) stärker dissoziiert ist als die schwache Flußsäure (v. Kowalewski [146]). Die Wärmetönung bei der Auflösung von TiO_2 in Flußsäure ist eine verhältnismäßig hohe:



$$Ti(OH)_4 + 6HF, aq = 30900 \text{ cal}$$

(Thomsen [147]). Für die erhebliche Komplexbeständigkeit spricht die geringe Hydrolyse. Die Leitfähigkeit geht beim Verdünnen auf das doppelte Volum, nahezu auf die Hälfte, zurück (v. Kowalewski); eine Lösung von 5 g TiO_2 in 50 g konzentrierter Flußsäure ist z. B. mit der Zeit und beim Erhitzen unveränderlich. Durch die Komplexbildung ist die Zahl der Kationen ($Ti^{····}$, $TiO^{··}$ oder andere Kationen) so sehr herabgedrückt, daß in einer Lösung des Kaliumtitanfluorids nach Wöhler [7]) die Fällung von Titanhydroxyd durch NH_3 in der Kälte nur sehr langsam und unvollständig eintritt.

In der Reihe der Elemente Si, Ti, Sn nimmt die Komplexbeständigkeit mit zunehmendem Atomgewicht ab. Die von Ruff und Ipsen[144]) betonte Beständigkeit der titanfluorwasserstoffsauren Salze gegenüber den kieselfluorwasserstoffsauren beim Erhitzen, die scheinbar hiergegen spricht, beruht auf dem bei jeder Temperatur außerordentlich viel niedrigeren Dampfdruck des TiF_4 gegenüber dem des SiF_4; dadurch ist die für die Beständigkeit der Komplexe sehr wesentliche Konzentration des TiF_4 in der nicht gasförmigen Phase stets außerordentlich viel größer als die des SiF_4 in dem entsprechenden Systeme.

Die Salze der Titanfluorwasserstoffsäure entsprechen im allgemeinen der Formel R_2TiF_6 und sind zum großen Teil isomorph mit den entsprechenden Silicofluoriden und Stannifluoriden, teilweise auch mit den Verbindungen des Zr und Th. Sie entstehen allgemein durch Auflösung der Oxyde oder Carbonate der betreffenden Metalle in einer stark HF-haltigen Lösung von Titansäure oder durch Umsetzung löslicher Alkalititanfluoride mit Schwermetallsalzen.

K_2TiF_6 entsteht wasserfrei in stark glänzenden kleinen Blättchen oder mit $1\,H_2O$ in größeren monoklinen Blättchen aus der Lösung der Komponenten (Berzelius[8]), Marignac[142]), Marchetti[261])). Das Hydrat bildet sich aus säurefreier, das Anhydrid aus salzsaurer oder fluorwasserstoffhaltiger Lösung; doch fehlen noch genauere Untersuchungen über die Existenzgebiete. Das Hydrat ist isomorph mit $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ und $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$. Es verliert das Wasser bei 100^0 und schmilzt bei Weißglut fast unzersetzt. 1 Teil Salz erfordert zur Lösung (Marignac):

bei	0^0	3^0	6^0	10^0	14^0	20^0
Teile Wasser	177	150	129	110	96	78

Löslichkeit in Salzlösungen: 1 Teil Kaliumtitanfluorid erfordert zur Lösung (Stolba[148]):

563	Teile	21 proz.	KNO_3-Lösung
520	„	8 „	„ „
562	„	9 „	K_2SO_4-Lösung
370	„	5 „	„ „

Na_2TiF_6, kleine hexagonale Prismen, in Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz (Berzelius, Marignac).

Na_3HTiF_8, aus der Lösung des neutralen Salzes in Flußsäure, kleine glänzende rhombische Kristalle (Marignac).

$(NH_4)_2TiF_6$, rhomboedrische Kristalle (Berzelius, Marignac).

$(NH_4)_3TiF_7$, aus einer Lösung des obigen Salzes in überschüssigem NH_4F. Wahrscheinlich tetragonal (Marignac, Baker[262])).

Rb_2TiF_6, hexagonale Blätter (Engelskirchen[149])).

Cs_2TiF_6, kleine säulenförmige Kristalle, in Wasser leichter löslich als das Rubidiumsalz (Engelskirchen).

$Li_2TiF_6 \cdot 2H_2O$, kleine Kristalle oder Nadeln (Engelskirchen).

$Mg_2TiF_6 \cdot 6\,H_2O$, hexagonale Kristalle, in kaltem Wasser leicht löslich, verlieren bei 100^0 $3\,H_2O$ (Berzelius).

$CaTiF_6 \cdot 3\,H_2O$, Warzen (Marignac). Kaltes Wasser zersetzt teilweise infolge des kleinen Löslichkeitsprodukts des CaF_2. Die Existenz eines Dihydrats ist zweifelhaft.

$SrTiF_6 \cdot 2\,H_2O$, kleine glänzende monokline Kristalle, löslich in kaltem Wasser; verliert das Wasser bei 100^0 nicht (Marignac).

$BaTiF_6$ (auch mit $^1/_2 H_2O$?) kristallinisch, wenig löslich in kaltem Wasser (Emich[143]), Engelskirchen).

Bemerkenswert ist der mit steigender Elektroaffinität des Kations regelmäßig abnehmende Wassergehalt der festen Salze (vgl. Abegg und Bodländer), eine Gesetzmäßigkeit, die hier bei einem umfangreichen komplexen Anion besonders gut zutage tritt.

Hexagonale Kristalle der Formel $R^{II}TiF_6$ bilden das Zink-, Ferro-, Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Cadmiumsalz (Marignac, Weber[150]), Emich, Engelskirchen; für das Zinksalz s. a. Goßner[304])).

$CuTiF_6 \cdot 4H_2O$, monokline Nadeln, isomorph mit den entsprechenden Oxyfluoriden des Niob und Wolfram (Marignac).

$NH_4CuTiF_7 \cdot 4H_2O$, $KCuTiF_7 \cdot 4H_2O$, reguläre Kristalle, aus der Lösung des Kupfersalzes in Alkalifluoridlösung (Marignac).

Außerdem existieren ein zerfließliches Silbersalz, ein in reinem Wasser teilweise zersetzliches Bleisalz und ein kristallinische Massen bildendes Ferrisalz.

Salze vom Typus der Zirkonverbindungen $R^{II}Zr_2F_{10}$ darzustellen, gelang Engelskirchen nicht. Basische Salze, deren Individualität nicht sichergestellt ist, untersuchte Piccini[263]).

Eine Verbindung $3TiF_6H_2 \cdot 2Co(NH_3)_6 \cdot F_3$ haben Miolati und Rossi[263]) beschrieben.

Titanchlorid, Titantetrachlorid, $TiCl_4$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor (in der Hitze) auf metallisches, auch kohlenstoffhaltiges Titan (Wöhler[7]), George[151])), Carbid (Moissan[17]), Stähler[22])), Ferrotitan (Vigouroux und Arrivant[152])), Gemenge von TiO_2 und C (Dumas[153]), Wöhler[7]), Pierre[154]), H. Rose[6]), Merz[12]), Demoly[167]), Wagner[205]), v. d. Pfordten[19])), oder auf Titanaluminium, das nach Ellis[155]) durch Reduktion von Rutil mit Al erhalten wird. Auch durch Einwirkung von CCl_4 bzw. CCl_3H (Watts und Bell[156]), Demarçay[121]), Renz[158]), L. Meyer und Wilkens[157])) auf TiO_2 läßt sich das Titanchlorid darstellen.

Zur Reinigung des nach einer dieser Methoden erhaltenen Produkts dient wiederholtes Rektifizieren über Quecksilber (Dumas[153]), H. Rose[6])), Kupfer (Wöhler[7])), Kalium (Rose), Natriumamalgam (Merz[12])) oder Eisen (Bertrand[264])). Wurde an Stelle reiner TiO_2 stark eisenhaltiges Material, z. B. Rutil, benutzt, so bildet sich gleichzeitig viel Eisenchlord. Von der Hauptmenge desselben läßt sich das Titanchlorid durch einfaches Abgießen befreien; siehe weiteres unter „Verarbeitung der Mineralien". Die oft vorhandenen Spuren Vanadin, die dem sonst reinen Produkt eine gelbliche Farbe verleihen, gehen bei der Behandlung mit Natriumamalgam vollständig in den dabei entstehenden $TiCl_2$-haltigen Rückstand über (v. d. Pfordten[19])).

Titantetrachlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit. Die Dichte ist bei 0° nach Pierre[154]) = 1,76088, nach Thorpe[159]) 1,76041, bei 10,5° = 1,744 (Gladstone[163])), beim Siedepunkt = 1,52223 (Thorpe). Der wahre kub. Ausdehnungskoeffizient bei 20° ist nach Pierre 0,000998, nach Thorpe 0,001009. Der mittlere kub. Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° nach Pierre 0,001086.

Die spezifische Wärme hat nach Regnault[160]) den Wert 0,188 zwischen 13 und 99°. Vgl. auch Thorpe. Die spezifische Wärme des Dampfes beträgt bei konstantem Druck 0,12897 zwischen 162 und 272° (Regnault[290])).

Die Dielektrizitätskonstante beträgt, bei 24^0 gemessen, 2,73 (Matthews[161])).

$TiCl_4$ leitet den elektrischen Strom nicht (v. d. Pfordten).

Die Brechungskoeffizienten sind:

Temp.	A	C	D	E	F	G	Beob.
16^0		1,5948	1,6043	1,6171	1,6293	1,6557	Becquerel[162])
10,5^0	1,5928		1,6112				Gladstone[163]).

Über die Beziehungen zwischen der Brechung und der magnetischen Rotation hat Becquerel[162]) ausführlich berichtet. Die spez. magnetische Rotation beträgt für die D-Linie bei 16^0, auf Schwefelkohlenstoff als Einheit bezogen, —0,358. Die Dispersion der magnetischen Rotation wurde bis fast zur G-Linie gemessen.

Spez. Magnetismus —8,55 (Wasser = —10,00) (Becquerel[162])).

Der Schmelzpunkt liegt nach Emich[143]) bei —23^0, nach Haase[266]) bei —25^0.

Den Siedepunkt hat Pierre zu 136^0 bei 762,30 mm Druck bestimmt. Nach Thorpe ist er bei 760 mm 136,41^0. Die kritische Temperatur berechnet Guldberg[164]) zu 358,0.

Die Dampfdichte beträgt nach Dumas 6,836 (Luft = 1) oder 197,4 (O = 32). Der Körper hat also die Zusammensetzung $TiCl_4$, für die sich der Wert 190 (O = 32) berechnet.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur hat das Tetrachlorid einen merklichen Dampfdruck; es raucht an feuchter Luft und riecht intensiv stechend.

Durch Natriumamalgam wird $TiCl_4$ bei gewöhnlicher Temperatur zu $TiCl_2$ reduziert. Kalium ist nach Rose beim Siedepunkt des Chlorids ohne Einwirkung; nach Robinson und Hutchins[165]) soll Natrium bei 130—150^0 zu metallischem Titan reduzieren; vgl. dazu v. d. Pfordten.

Eine sichere Reduktion durch die Alkalimetalle unter starker Wärmeentwicklung findet jedoch erst bei etwas höherer Temperatur statt. Wasserstoff reduziert bei Rotglut zu Trichlorid.

Fluorwasserstoffsäure bildet unter heftiger Reaktion Tetrafluorid (Ruff und Ipsen[144]), Ruff und Eisner[265])), doch kann auch durch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff unter bestimmten Bedingungen (Hautefeuille[166])) Umwandlung in Tetrabromid und -jodid erfolgen. Schwefelwasserstoff reduziert in der Kälte nach v. d. Pfordten zu $TiCl_2$, während in der Glühhitze intermediär ein Sulfochlorid, dann TiS_2, gebildet wird.

An feuchter Luft geht $TiCl_4$ in ein Oxychlorid über. Es steht auch in dieser Beziehung zwischen Sn und Si, indem $SnCl_4$ unzersetzt Wasser aufnehmen kann, $SiCl_4$ durch dasselbe völlig zersetzt wird.

Titanchlorid löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Dieselbe beträgt nach Thomsen[147]) beim Auflösen von 1 Mol TCl_4 in 1600 Mol Wasser 57870 cal bei 17^0. Gibt man das Chlorid in kleinen Mengen zu gut gekühltem Wasser, so löst es sich klar.

Nach den Leitfähigkeitsbestimmungen v. Kowalewskis[146]) ist das Chlorid in $^1/_2$ n-Lösung weitgehend, aber doch bei weitem nicht völlig hydrolytisch gespalten, das Gleichgewicht stellt sich schnell ein. Nach dem Erhitzen zum Sieden dagegen ist die Spaltung so gut wie vollständig. Infolge der dabei eintretenden Umwandlung der Titansäure in eine andere Modifikation (sog. Metatitansäure) tritt die Rückbildung bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit ein. Vgl. „Titanchlorwasserstoffsäure".

Hiernach sowie nach den Untersuchungen v. d. Pfordtens ist es wenig wahrscheinlich, daß sich aus wäßrigen Lösungen, wie Merz[12]) und Demoly[167]) angeben, Hydrate des Tetrachlorids bilden.

Ein Titanchloroform darzustellen, gelang Schneider[47]) nicht.

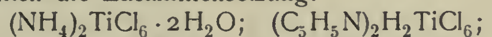
Titanchlorwasserstoffsäure. Das farblose Titanchlorid löst sich in rauchender Salzsäure zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit (v. d. Pfordten[19]), v. Kowalewski[146]), Rosenheim und Schütte[168])).

Aus der Gelbfärbung geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in der Lösung komplexe Anionen, vermutlich $TiCl_6''$, vorhanden sind. Die Leitfähigkeitsbestimmungen v. Kowalewskis erbringen, wie der Autor betont, hierfür keine direkten Beweise. Die Komplexe bestehen nur in stark salzsauren Lösungen. Verdünnte Lösungen sind ganz farblos.

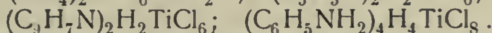
Die Darstellung der freien Säure aus der salzsauren Lösung gelingt nicht. Auch aus einer Lösung von Titanhydroxyd in Alkohol, der mit HCl gesättigt war, konnten Rosenheim und Schütte dieselbe nicht darstellen, indem die tiefgelben, stark lichtbrechenden öligen Flüssigkeiten, die die Säure enthielten, sich bei der Fraktionierung unter vermindertem Druck bei einem bestimmten Punkt vollständig zersetzten. Auch durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf $TiCl_4$ entsteht keine Titanchlorwasserstoffsäure (König und v. d. Pfordten[20])).

Rosenheim und Schütte konnten jedoch ein Ammonium-, Pyridin-, Chinolin- und Anilinsalz dieser Säure, gelb gefärbte kristallinische Verbindungen, aus Lösungen in rauchender Salzsäure oder in absolutem Alkohol, der mit HCl gesättigt, darstellen.

Die Salze hatten die Zusammensetzung:



$$(NH_4)_2TiCl_6 \cdot 2H_2O; \quad (C_5H_5N)_2H_2TiCl_6;$$



$$(C_9H_7N)_2H_2TiCl_6; \quad (C_6H_5NH_2)_4H_4TiCl_8.$$

Titanoxychloride entstehen auf trocknem Wege nach Ebelmen und Friedel und Guérin durch Einwirkung von Titanchloriddampf auf TiO_2 in Form von rechtwinkligen Blättchen. Auch CCl_4 soll mit TiO_2 anfänglich unter Bildung eines gelben kristallisierten Oxychlorids reagieren (Demarçay). Einen Körper von der Zusammensetzung $Ti_2O_3Cl_2$ erhielten Troost und Hautefeuille[169]), als sie ein Gemisch von Sauerstoff und Titanchloriddampf durch ein glühendes Rohr leiteten. Nach Bourion[305]) entsteht ein gelbes, flüchtiges Oxychlorid, wenn man Cl und S_2Cl_2 etwas unterhalb der Rotglut auf TiO_2 einwirken läßt. Über die Natur dieser Körper ist nichts Sicheres bekannt.

Während Wasser Titantetrachlorid weitgehend hydrolysiert, konnte v. d. Pfordten durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure alle Zwischenglieder der Reihe Titanchlorid-Titansäure in anscheinend gut charakterisiertem Zustande erhalten. Die konzentrierte Salzsäure fungiert dabei offenbar als ein hydrolysierendes Mittel mit stark herabgesetzter H_2O-Tension bei gleichzeitiger, reaktionshemmender Anwesenheit des Hydrolysenprodukts HCl; diese Methode gestattet es, bei der hydrolytischen Zersetzung von $TiCl_4$, leicht ganz nach Belieben in die vielleicht nicht sehr großen Existenzgebiete der einzelnen Oxychloride zu gelangen.

$TiCl_3OH$ entsteht durch Eintragen reinen Titanchlorids in konzentrierte Salzsäure von entsprechend berechnetem H_2O-Gehalt. Die Masse erstarrt unter Aufblähen. In Wasser, Alkohol und Äther ist das gelbe Trichlorid leicht löslich, in den beiden ersteren unter Zischen.

$TiCl_2(OH)_2$ kann ähnlich durch berechnete Mengen von $TiCl_4$ und HCl, außerdem aber auch durch Eintragen von $TiCl_4$ in nicht zuviel auf 0^0 abgekühltes Wasser erhalten werden. Man setzt dabei das Chlorid so lange zu, bis es sich nicht mehr löst, welcher Punkt scharf sein soll. Die erhaltene Masse ist voluminös oder glasartig, hygroskopisch und löst sich in Wasser, Alkohol und Äther ruhig auf. Der Wassergehalt $1{,}5 H_2O$, den die Analyse ergibt, scheint zum Teil von mechanisch anhaftendem Wasser herzurühren.

$TiCl(OH)_3$ entsteht aus den beiden anderen Verbindungen beim Stehen an feuchter Luft. Die Chloride zerfließen zuerst und werden dann wieder fest. Das Monochlorid ist luftbeständig, in Wasser schwer- und in Alkohol und Äther unlöslich.

Die Individualität dieser Verbindungen, die sich physikalisch wenig unterscheiden, nicht kristallisieren und über deren Molekulargröße nichts auszusagen ist, ergibt sich nach König und v. d. Pfordten[20]) aus folgender Überlegung: Dieselben können weder $TiCl_4$, das flüssig ist, noch Titansäurehydrat, das in Wasser unlöslich wäre, enthalten. Das Trichlorid aber könnte nur ein $TiCl_4$-haltiges Gemisch sein, wenn es nicht einheitlich wäre. Das Dichlorid wiederum müßte, wenn ein Gemisch, entweder Monochlorid, das in Alkohol und Äther unlöslich, oder Titansäure enthalten. Das Monochlorid müßte Titansäure enthalten. Zudem entstehen das Mono- und Dichlorid durch Reaktionen, die von berechneten Mengen nicht abhängen.

Auf die nicht modernen strukturchemischen Betrachtungen der Autoren sei hier nicht näher eingegangen.

Additionsverbindungen des Titantetrachlorids. $TiCl_4$ reagiert, wie bereits Rose[6]) und Persoz[170]) fanden, heftig mit NH_3. $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ erhielten Rosenheim und Schütte durch Behandlung einer ätherischen Tetrachloridlösung mit NH_3 bei 0^0 als amorphes dunkelgelb-braunrotes Pulver. Stähler[22]) erhielt ein gleich zusammengesetztes Produkt bei der Einwirkung von mit Wasserstoff verdünntem Chloriddampf auf Ammoniakgas als voluminöses safrangelbes Pulver. Durch Behandlung der ätherischen Chloridlösung mit NH_3 bei 18^0, die bis zur völligen Verdunstung des Äthers fortgesetzt wurde, bildete sich (Stähler) $TiCl_4 \cdot 8NH_3$. Aus diesen Ammoniakaten konnte Stähler durch flüssiges Ammoniak NH_4Cl extrahieren; doch erhält man nach Ruff und Eisner[265]) dabei keine chlorfreien Substanzen (vgl. unter „Titanstickstoffhalogenide"). Ob die obigen Ammoniakate bestimmten Verbindungen entsprechen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, da keine Dissoziationsdrucke gemessen worden sind.

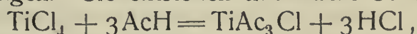
Eine dem Hexaammoniakat analog zusammengesetzte Pyridinverbindung $TiCl_4 \cdot 6C_5H_5N$ erhielten Rosenheim und Schütte.

Titanchlorid vereinigt sich ebenso wie Siliciumchlorid mit vielen chlorhaltigen anorganischen und organischen Körpern zu Additionsprodukten; es reagiert ferner mit vielen organischen Verbindungen unter Abspaltung von einem oder mehreren Molekülen HCl und bildet verschiedene Kondensationsverbindungen.

Es seien hier erwähnt: $TiCl_4 \cdot POCl_3$, $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$, $TiCl_4 \cdot PCl_3$, $TiCl_4 \cdot PCl_5$ (Rose[6]), Weber[44]), Tüttschew[171]), Wehrlin und Giraud[172]), Bertrand[173]), Ruff und Ipsen[144])); $TiCl_4 \cdot 2NOCl$ (Weber[44]), Hampe[174])); $TiCl_4 \cdot SCl_4$, $TiCl_3 \cdot O \cdot SO_2Cl$, $TiCl_4 \cdot 2SeOCl_2$ (Rose, Weber, Clausnitzer[175]), Ruff[189])); Verbindungen mit Cyanwasserstoff, Chlorcyan, Bromcyan (Wöhler[7])), mit Phosphorwasserstoff (Rose, Gewecke[287])), Schwefelstickstoff (Wölb-

ling[306])), mit Alkoholen, Äthern, Estern, Ketonen, Alkylcyaniden, Säuren, Säurechloriden, stickstoffhaltigen Verbindungen, Mercaptanen, Sulfiden (Wöhler, Demoly[167]), Bertrand[173]), Bedson[176]), Friedel und Crafft[177]), Demarçay[178]), Cahours[179]), v. d. Pfordten, Schumann[180]), Paternó und Peratoner[181]), Henke[182]), Kling[183]), Lévy[14]), Schneider[47]), Blondel[184]), Rosenheim und Schütte[168]), Rosenheim, Löwenstein und Singer[185]), Rosenheim und Schnabel[186]), A. Cohn[187]), Ellis[267])).

Bemerkenswert sind die von Dilthey[188]) als Titanoniumsalze bezeichneten Verbindungen. Sie entstehen nach dem Schema



$$TiCl_4 + 3AcH = TiAc_3Cl + 3HCl,$$

wo Ac einen Diketonrest bedeutet. Im Sinne Werners wird hier das Ti durch die 3 Ac-Reste mit je zwei Wertigkeiten (einer Haupt- und einer Nebenvalenz) koordinativ gesättigt und Cl als Ion abgespalten; Ti wird also durch die Verbindung mit den Diketonresten in seiner Kationenbildungstendenz erheblich verstärkt.

Titanbromid, $TiBr_4$, bildet sich, wenn man bei Rotglut Bromdämpfe über ein inniges Gemenge von Titansäure und Kohle leitet (Duppa[190])) oder bequemer durch Erhitzen von $TiCl_4$ mit HBr (Thorpe[137, 159])). Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper fest, von bernsteingelber Farbe und kristallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 39°, der Siedepunkt bei 230°; das spezifische Gewicht beträgt 2,6. Wie das Chlorid ist das Bromid sehr hygroskopisch und zersetzt Wasser unter Bildung von Oxybromiden. Rosenheim und Schütte[168]) beschreiben zwei Oxybromide, denen vermutlich die Formeln $TiBr_3OH$ und $TiBr(OH)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechen. Ihre Bildung wurde bei der hydrolytischen Zersetzung der Titanbromwasserstoffsäure beobachtet.

Titanbromwasserstoffsäure (Rosenheim und Schütte[168])). Während die Lösungen des Tetrabromids in reinem Wasser, Alkohol und Äther hellgelb gefärbt sind, nehmen sie auf Zusatz von überschüssiger Bromwasserstoffsäure eine blutrote Farbe an, die augenscheinlich den komplexen Anionen der Titanbromwasserstoffsäure zukommt. Es ließen sich zwei ihrer Salze darstellen, das Ammoniumtitanbromid, anscheinend $(NH_4)_2TiBr_6 \cdot 2H_2O$, schwarzroter Kristallbrei, und das Pyridintitanbromid, $(C_5H_5N)_2H_2TiBr_6$, schwarzrote metallglänzende Kristalle.

Titanchlorobromide beschreiben Friedel und Guérin[129]) als Produkte der Einwirkung von Brom auf $TiCl_2$ und $TiCl_3$. Eine Gewähr dafür, daß diese Produkte einheitliche Individuen sind, — es könnten auch Gemenge von Chlorid und Bromid sein — liegt bisher jedoch nicht vor.

$TiCl_2Br_2$, Flüssigkeit, Siedepunkt 176°.

$TiClBr_3$, Flüssigkeit, Siedepunkt 154°.

Titanjodid, TiJ_4, entsteht durch Überleiten von Joddampf über glühendes Titan (Weber[44]), Moissan[17])) oder indem man Jodwasserstoff in schwach erwärmtes Tetrachlorid leitet und die Temperatur dabei allmählich bis zum Siedepunkt erhöht oder durch Einwirkung von Joddampf und Wasserstoff auf $TiCl_4$ bei ganz schwacher Rotglut (Hautefeuille[134])). Rotbraune, metallglänzende Masse vom Schmelzpunkt 150°. Aus der Schmelze, die beim Abkühlen bis unter 100° flüssig bleiben kann, kristallisiert das Jodid in großen Oktaedern, die sich nach einigen Tagen in prismatische, seidenglänzende Schuppen verwandeln. Siedepunkt 360°. Die Dampfdichte bei 440° beträgt 18,054 (Luft = 1) oder 523 ($O_2 = 32$); der berechnete Wert ist 556 ($O_2 = 32$). Das Jodid raucht an der Luft, hat also schon bei gewöhnlicher Temperatur

eine merkliche Tension, verbrennt mit glänzender Flamme und löst sich in Wasser unter geringerer Wärmeentwicklung als das Chlorid und Bromid. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich bald Titansäure ab.

Titanjodwasserstoffsäure. Titansäure löst sich in konzentrierter Jodwasserstoffsäure mit tiefdunkelroter Farbe. Diese Komplexe scheinen noch unbeständiger zu sein als die chlor- und bromhaltigen. Es gelang nicht, feste Salze der Säure zu isolieren (Rosenheim und Schütte[168]).

Titanrhodanverbindungen sind von Rosenheim und Cohn[191]) untersucht worden. Ein normales Tetrarhodanid entsteht auch aus sauren Lösungen nicht. Aus einer 10proz. Rhodanwasserstoffsäure, die mit Titansäure möglichst abgesättigt ist, erhält man das Oxyrhodanid $TiO(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ als braunrotes kristallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser unzersetzt löst. Die verdünnte Lösung ist gelb, die konzentrierte braunrot gefärbt. Braunrote Farbe kommt offenbar den titanhaltigen Anionen zu. Die Spaltung derselben wird durch Zusatz von Alkalirhodaniden zurückgedrängt, die Farbe merklich verdunkelt. Aus diesen Lösungen erhält man Salze der an sich nicht bekannten Tetrarhodantitansäure $H_2TiO(SCN)_4$, die man als ein Analogon der Säure H_2PtOCl_4 betrachten kann. Die Verbindungen sind in Wasser löslich unter teilweiser Spaltung der Anionen; es scheidet sich nach einiger Zeit Titansäure ab. Es lassen sich durch OH' titanhaltige Kationen, durch $Fe^{\cdots}$ (Rotfärbung) Rhodanionen nachweisen.

$K_2TiO(SCN)_4 \cdot H_2O$, tiefrote rhombische Kristalle.

$(C_5H_5N)_2H_2TiO(SCN)_4$ violettrot, anscheinend rhombisch.

$(C_9H_7N)_2H_2TiO(SCN)_4 \cdot 4H_2O$, gelbbraun, kristallinisch.

In unreinem Zustande, weil nur aus sirupösen Laugen kristallisierend, wurden erhalten: ein Ammoniumsalz, kleine gelbe Kristalle, ein Natrium- und ein Bariumsalz, rote Nadeln.

Titansulfocyanursäure, $Ti(C_3N_3S_3H_2)_4$, kristallisiert aus einer Lösung, die man durch Einwirkung von Bleirhodanid auf titansäurehaltige ätherische Salzsäure erhält, neben Persulfocyansäure in schwarzen kantharidenglänzenden Nadeln (Rosenheim und Schütte, Rosenheim und Cohn).

Titandioxyd, TiO_2, findet sich in der Natur als Rutil, Brookit und Anatas, sowie in verschiedenen Varietäten.

Die drei Formen, von denen die des Rutils die bei weitem häufigste ist, sind physikalisch scharf unterschieden. Brookit kristallisiert rhombisch, Rutil sowie Anatas tetragonal, jedoch mit ganz verschiedenen Achsenverhältnissen. Rutil ist anscheinend isomorph mit Zirkon, Polianit, Plattnerit, Thorianit, sämtlich Oxyden der vierten Gruppe des Systems. Nach Retgers[192]) und Traube[193]) ist jedoch die Ähnlichkeit der Kristalle eine rein morphologische. Nach den Untersuchungen von Wunder[194]) ist TiO_2 in seinen drei Modifikationen isotrimorph mit SnO_2.

Betrachtungen über die innere Struktur der drei Modifikationen und ihr Verhältnis zueinander hat neuerdings Sollas[251]) angestellt. Seine Konstruktionen (vgl. Original) führen ihn in bezug auf die Volum- und Parameterverhältnisse sowie die thermischen und optischen Eigenschaften zu Resultaten, die mit den beobachteten in guter Übereinstimmung sind.

Alle drei Modifikationen lassen sich auf mannigfache Art, hauptsächlich pyrochemisch, darstellen. So entsteht Rutil durch Auflösen von amorpher TiO_2 in Phosphorsalz (Ebelmen[196])), Borsäure oder Borax (Rose[6]), Knop[100])), beim Zusammenschmelzen mit Zinnoxyd (Deville und Caron[195])), aus

einer Kaliumcarbonatschmelze (Ebelmen); Brookit beim Hindurchleiten eines Gemenges von $TiCl_4$, Wasserdampf und CO_2 durch ein rotglühendes Porzellanrohr oder Zersetzung von $TiCl_4$-Dampf durch glühenden Kalk (Daubrée[197]); Anatas z. B. durch Zersetzung von Kohlenstoffstickstofftitan bei Rotglut mit Wasserdampf.

Vergleichende Versuche über die Bildung der drei Modifikationen unter Anwendung von Mitteln, wie sie der Natur zur Verfügung stehen, hat Hautefeuille[198]) unter St. Claire-Devilles Leitung gemacht. Er ließ z. B. auf ein Gemisch von TiO_2, SiO_2 und K_2TiF_6 gasförmigen Chlorwasserstoff einwirken und zersetzte dampfförmiges Titantetrachlorid bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserdampf. Es ergab sich dabei, daß unter dem Einfluß von Fluorwasserstoff, dem geeignetsten Mittel zur Erzeugung der verschiedenen Modifikationen, im allgemeinen Rutil die oberhalb 1040° stabile Modifikation darstellt, Brookit zwischen 860° und 1040° und Anatas bei tieferen Temperaturen entsteht. Unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff von Atmosphärendruck entsteht nur Rutil, da die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Gases als mineralisierendes Agens in den Temperaturengrenzen, in denen Brookit und Anatas stabil sind, zu gering ist, als daß in den verhältnismäßig kurzen Zeiten, die uns für künstliche Mineralisierungen zur Verfügung stehen, merkliche Mengen von Kristallen gebildet werden könnten. Bei einem Druck von drei Atmosphären hingegen wird aus amorphem TiO_2 bei schwacher Rotglut Anatas gebildet, der auch mit Chlorwasserstoff von gewöhnlichem Druck entsteht, wenn dieser auf Titanschwefelsäure statt auf TiO_2 einwirkt (Hautefeuille und Perrey[269])).

Die mineralisierende Wirkung von Wolframaten, Vanadaten usw. haben Hautefeuille und Cormimboeuf[268]) studiert.

Andere Darstellungsmethoden rühren von Wöhler[7]), Deville[199]), Friedel und Guérin[129]), Daubrée[197]), Michel[270]) her.

Das amorphe Dioxyd erhält man beim Glühen der Hydrate oder Verbindungen mit flüchtigen negativen Bestandteilen als weißes, in der Hitze gelbes Pulver.

Das spezifische Gewicht des Anatas beträgt 3,60—3,95, des Brookit 4,12—4,23, des Rutil 4,18—4,25; das des amorpen Oxyds nach dem Glühen bei 600° 3,89—3,95, bei 800° 4,13, bei 1000—1200° 4,25.

Diese Zahlen geben in ihrer Gesamtheit eine Bestätigung der Annahmen Hautefeuilles über die Stabilität der Modifikationen in den verschiedenen Temperaturintervallen.

Die zahlreich gefundenen Pseudomorphosen von Rutil nach Brookit und Anatas zeigen die Umwandlung bei hoher Temperatur. Bei niederen Temperaturen läßt sich vermutlich wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit keine Umwandlung des Rutils in die anderen Modifikationen bemerken. Auch würde das größere spezifische Volumen des Brookit und Anatas der Entstehung von Pseudomorphosen nach Rutil wohl im Wege sein.

Spezifische Wärme:

Temp.-Intervall	Spez. Wärme	Beobachter
16°—98°	0,1716	Regnault[160])
0°	0,1782	Schüller u. Wartha[200])
0°—100°	0,1785	Nilson u. Pettersson[15])
0°—211°	0,1791	„
0°—301,5°	0,1843	„
0°—440°	0,1919	„

Das von Nilson und Pettersson benutzte Oxyd war vorher zur Weißglut erhitzt worden.

Härte des Anatas 4—5,5, des Brookits 5,5—6, des Rutils 6—6,5.

Die Farbe hängt von Beimischungen, die wohl auch niedere Oxyde oder Nitride des Titans sein können, ab. Im Ultraviolett haben nach Königsberger[201]) die drei Modifikationen ein Maximum der Absorption bei 0,380 m.

Der Schmelzpunkt aller drei Modifikationen liegt nach Cusack[202]) bei 1560^0. Geschmolzene Titansäure hat das spezifische Gewicht 4,1 und stellt nach Hautefeuille eine bewegliche Flüssigkeit dar, die, ohne breiig zu werden, zu einer kristallinischen Masse erstarrt.

Über die sonstigen physikalischen Eigenschaften der kristallisierten TiO_2 finden sich ausführliche Angaben und Literaturnachweise in Hintzes Handbuch der Mineralogie.

Titandioxyd wird durch trocknen Wasserstoff in der Glühhitze zu Ti_2O_3 (Ebelmen), nach späteren Autoren zu intermediären Oxyden (Ti_7O_{12}, Ti_3O_4, s. diese) reduziert. Temperaturangaben liegen nicht vor. Auch beim Erhitzen in CO verliert TiO_2 Sauerstoff (4,7 Proz., Bell[271]); s. dagegen Goebel[272])). Mehr oder weniger weitgehende Reduktion wird durch Metalle wie Kalium, Natrium, Magnesium, Zink, Aluminium (s. „elementares Titan"), auch durch Silicium, Titan, Zirkonium und Wolfram (Tammann[203]), Neumann[292])) bewirkt.

Durch Einwirkung von Chlor (besonders, wenn dem Oxyd Kohle beigemischt ist), von Phosphorchloriden, CCl_4, CCl_3H und SCl_2, aber nur unter bestimmten Umständen und partiell durch $SiCl_4$, entsteht $TiCl_4$, zum Teil neben andern Verbindungen. CS_2 bildet bei hoher Temperatur TiS_2; auch H_2S wirkt ähnlich unter Schwärzung der Substanz. Feuchtes Ammoniak reagiert bei Rotglut unter Bildung von Stickstofftitan.

In Wasser und verdünnten Säuren ist Titandioxyd unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure verwandelt es allmählich in Sulfat; Schmelzen mit Alkalibisulfaten führt zur Bildung von löslichen Titanalkalisulfaten (s. diese), während geschmolzenes Kaliumcyanid oder Kaliumnitrat ohne Einwirkung ist.

In geschmolzenem Borax und in Phosphorsalz ist TiO_2 löslich. S. unter Erkennung der „Titanverbindungen".

Einen Vergleich der Kontaktwirkung von TiO_2 mit SiO_2, CeO_2, ThO_2, Al_2O_3 und Schwermetalloxyden beim Schwefelsäuregleichgewicht haben L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler[247]) angestellt.

Titanhydroxyd, Titansäure, $Ti(OH)_4 \cdot xH_2O$. Je nach den Bedingungen, unter denen Titanhydroxyd aus wäßrigen Titanlösungen niedergeschlagen wird, erhält man verschiedene Modifikationen, die sich in bezug auf Wassergehalt, Aussehen, Löslichkeit in Wasser und Säuren, Verhalten der Lösungen, Verhalten beim Entwässern unterscheiden. Das Titanhydroxyd hat in dieser Beziehung Ähnlichkeit mit der Zinnsäure und — in ganz besonderem Maße — mit dem Zirkonhydroxyd. Man geht wohl nicht fehl, wenn man die Arbeiten von van Bemmelen und Ruer, soweit sie sich auf Zirkonhydroxyd beziehen, sinngemäß auf die Titansäure überträgt. Da jedoch moderne Untersuchungen speziell über Titanhydroxyd nicht vorliegen, so seien hier nur die Tatsachen registriert ohne näheres Eingehen auf die strukturchemischen Betrachtungen älterer Autoren. Literatur: Rose[6]), Demoly[167]), Delffs[39]), Weber[44]), Knop[204]), Merz[12]), Riley[96]), Tüttschew[171]), Wagener[205]), v. d. Pfordten[19]).

Wird eine saure Titanlösung, die weder aufgekocht ist, noch sehr lange gestanden hat, in der Kälte mit NH_3, Alkalihydroxyden oder -Carbonaten gefällt, so erhält man einen weißen voluminösen Niederschlag, der kalt auszuwaschen ist, die sog. α- oder Orthotitansäure. Dieselbe ist, im feuchten wie getrockneten Zustande, in Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnten Mineral- und stärkeren organischen Säuren schon in der Kälte löslich. Der Wassergehalt wird verschieden angegeben. Er differiert sehr wesentlich je nach der Behandlung des Körpers und beträgt im Mittel im lufttrockenen Niederschlag 30 Proz., in einem zwölf Stunden über Schwefelsäure getrockneten ca. 18 Proz. Bestimmte Hydrate von nennenswerter Stabilität und bestimmtem Dissoziationsdruck scheinen nicht zu existieren. Aus den Untersuchungen von Carnelley und Walker[206]) geht vielmehr hervor, daß bei kontinuierlicher Steigerung der Temperatur das Wasser regelmäßig fortgeht, ohne daß in irgendeinem Temperaturintervall der Dissoziationsdruck merklich konstant bliebe.

Beim Erhitzen nimmt Titanhydroxyd, auch ganz reines, verschiedene dunkle Farben an, ohne daß die Ursache dieser Erscheinung bis jetzt ganz aufgeklärt wäre. Vielleicht liegt Reduktion oder Nitridbildung durch adsorbiertes Ammoniak vor, da die fällenden Reagentien — ebenso wie bei Kieselsäure — aus dem Niederschlag nicht vollständig zu beseitigen sind. Enthält das Gel aus der Fällungsflüssigkeit Ammoniumnitrat, so bleibt das Dioxyd beim Glühen weiß (v. d. Pfordten).

Bei stärkerem Erhitzen geht das Hydroxyd bei bestimmter Temperatur unter lebhaftem Glühen in eine stabilere Modifikation über. Erhitzt man das Hydrat einige Zeit auf eine etwas unterhalb liegende Temperatur, so tritt nachher ein Erglühen nicht mehr ein. Die Umwandlung ist dann also — mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit — schon erfolgt.

Die sog. β- oder Metatitansäure erhält man durch Kochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung. Sie scheidet sich dabei als weißer feiner Niederschlag quantitativ ab. Titanchlorid-Lösungen werden beim Kochen opalisierend und lassen das Hydroxyd auf Zusatz von Elektrolyten fallen. Auch heiße Fällung saurer Lösungen mit OH'-Ionen erzeugt Metatitansäure. Orthotitansäure geht, wenn heiß ausgewaschen oder heiß getrocknet, auch schon bei längerem Stehen in der Kälte in Berührung mit Wasser mehr oder weniger in die zweite Modifikation über. Auch durch Behandlung von Titan mit Salzsäure entsteht Metatitansäure (Weber[44])).

Nach Demoly erhält man die Metatitansäure kristallisiert in kleinen glänzenden Blättchen, wenn man wasserfreies $TiCl_4$ mit $BaCO_3$ sättigt, auf einmal eine große Menge Wasser zufügt und zum Sieden erhitzt. Diese Angabe ist anscheinend nie nachgeprüft worden und steht auch im Widerspruch mit den sonstigen Eigenschaften des Hydroxyds.

Die Metatitansäure ist in Säuren (ausgenommen konzentrierte Schwefelsäure bei längerem Erhitzen) so gut wie unlöslich, in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit kolloidal löslich. Die Lösungen werden durch Säuren und Salze gefällt.

Über den Wassergehalt, der nicht wesentlich geringer ist als der des Orthohydrates, gehen die Angaben ebenso auseinander wie bei diesem.

In der Metatitansäure hat man offenbar in hydratischer Form jene stabilere Modifikation vor sich, in die die Orthotitansäure, wie erwähnt, unter Erglühen übergeht. Die Metatitansäure zeigt das Erglühen dementsprechend nicht.

Zwischen beiden Hydraten hat man eine Reihe kontinuierlicher Übergänge, offenbar mit stetig wachsendem Molekulargewicht, anzunehmen.

Über die Löslichkeit der Titansäure in Säuren s. S. 425 (Verbindungen des vierwertigen Titans, Allgemeines), in Alkalien s. unten (Titanate). Aus Alkalititanatlösungen scheidet sich die Titansäure bei Zusatz von Säuren unter bestimmten Bedingungen als Gallerte ab.

Über kolloide Formen s. am Schluß dieses Bandes.

Titanate. Allgemeines. Die sog. α-Titansäure, d. h. das aus sauren Lösungen durch OH' in der Kälte ausgefällte und kalt ausgewaschene Hydroxyd, ist nach Vauquelin[5]), Rose[6]), Wöhler (s. a. Rammelsberg[127])) in Alkalihydroxyden, wenngleich schwer, löslich. Unter dem Einfluß der stark dissoziierten Alkalien entstehen dabei Titansäureanionen, durch deren Bildung die Titankationen ($Ti^{····}$ oder $TiO^{··}$) so weitgehend beseitigt werden, daß das Löslichkeitsprodukt des Titanhydroxydes unterschritten wird. Es gehen daher neue, jedoch nicht allzu beträchtliche Mengen von ihm in Lösung. Die Löslichkeit in dem schwach dissoziierten NH_3 ist gering.

Die Titansäure ist eine so schwache Säure, daß sie Kohlensäure aus wäßrigen Carbonatlösungen nicht auszutreiben vermag (Rose). Aus den Alkalititanatlösungen wird sie durch fast alle Säuren, speziell durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure gefällt und löst sich im Überschuß der stärkeren unter ihnen wieder. Auch beim bloßen Kochen scheidet sich die Titansäure ab, und zwar aus konzentrierten Lösungen schnell, aus verdünnten langsamer (Rammelsberg).

Die Titanate aller Basen mit Ausnahme derer der ersten Gruppe bilden sich nur auf feurig-flüssigem Wege und scheinen sich mit wäßrigen Lösungen nicht im wirklichen Gleichgewicht befinden zu können, wenn sie auch oft infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit als „unlöslich in Wasser“ erscheinen. Es mag auch bisweilen eine oberflächliche Zersetzung eintreten, und die dabei gebildeten unlöslichen Hydroxyde schützen dann die Substanzen vor weiterem Angriff des Wassers.

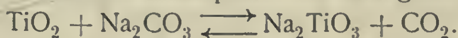
Nach Groth[273]) verhält sich die Titansäure in den Titanaten analog der Kieselsäure und den Säuren des Zr, Th und Sn. Die entsprechenden Salze sind durch Isomorphie verknüpft. So ist in zahlreichen Silikaten eine geringe Menge Si durch Ti ersetzt, wie in Biotiten, Augiten, in gewissen Varietäten des Olivins u. a. m., während eine Reihe von Mineralien, die nach der Kristallform zur Pyroxengruppe gehören, Zr als Vertreter des Si in bedeutender Menge enthalten. Zinnsäure bildet nur in einer Verbindung, dem Nordenskjöldin, einen Hauptbestandteil. Von den reinen titansauren Salzen entspricht ein Teil den metakieselsauren Salzen, während wir im Titanit den wichtigsten Repräsentanten der neutralen Salze der Dimetakieselsäure, in der ein Atom Si durch Ti ersetzt ist, vor uns haben (vgl. unter „Titanatosilikate, S. 442).

Alkalititanate. Orthotitanate scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Metatitanate in hydratischer Form, $K_2TiO_3 \cdot 4H_2O$ und $Na_2TiO_3 \cdot 4H_2O$, bilden sich nach Demoly[167]) beim Verdunsten der wäßrigen Alkalititanatlösungen in farblosen, sehr löslichen Prismen, die sehr hygroskopisch sind und stark alkalisch reagieren. Die Darstellung dieser kristallisierten Salze scheint später von keiner Seite wieder versucht worden zu sein.

In wasserfreiem Zustande erhält man die Metatitanate durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Alkalicarbonaten als faserige Massen, die durch Wasser zersetzt werden (Berzelius.[207])) Nach den Versuchen von Smith[208])

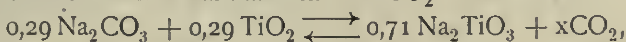
stellt sich, wie schon die Versuche von Rose, Scheerer[209]), Mallard[210]) sowie Mills und Wilson[274]) wahrscheinlich gemacht hatten, ein Gleichgewichtszustand ein, wenn man die Reaktion zwischen Titansäure und Alkalicarbonaten in einer Kohlensäureatmosphäre vor sich gehen läßt:



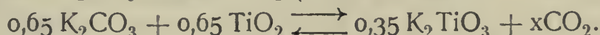
$$TiO_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2TiO_3 + CO_2.$$

An der Luft, in der der Partialdruck der Kohlensäure praktisch Null ist, verläuft die Reaktion, da auch in der Schmelze die Konzentration der Kohlensäure, weil derjenigen in der Gasphase proportional, sehr klein sein muß, ganz im Sinne des oberen Pfeiles, wie schon Rose beobachtet hat.

In Berührung mit reiner Kohlensäure vom Drucke 760 mm stellen sich bei 900° in den Schmelzen folgende Gleichgewichte ein, die von beiden Seiten, d. h. durch Schmelzen von TiO_2 mit Carbonaten und durch Behandlung von geschmolzenen Alkalititanaten mit CO_2 erreicht wurden:



$$0{,}29\,Na_2CO_3 + 0{,}29\,TiO_2 \rightleftarrows 0{,}71\,Na_2TiO_3 + xCO_2,$$



$$0{,}65\,K_2CO_3 + 0{,}65\,TiO_2 \rightleftarrows 0{,}35\,K_2TiO_3 + xCO_2.$$

Aus diesen Resultaten, die für K und Na eine recht verschiedene Einstellung des Gleichgewichtes zeigen, Schlüsse auf die Affinität der reagierenden Stoffe zu einander ziehen zu wollen, wäre verfehlt, da uns die Konzentration der freien Kohlensäure in den Schmelzen nicht bekannt ist und daher die Gleichgewichtskonstanten nicht berechenbar sind.

Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ist unerheblich. Bei einer Erhöhung derselben um 100° nimmt die Menge des Natriumcarbonates um 6 Proz. ab.

Bei vergleichenden Versuchen mit den andern Gliedern der vierten Gruppe des periodischen Systems ergab sich, daß aus geschmolzenem, überschüssigem Alkalicarbonat in Kohlensäure vom Druck 760 mm SiO_2 1 Äq. CO_2 austreibt, TiO_2 einen Gleichgewichtszustand herstellt, ZrO_2 viel geringere Mengen CO_2 frei macht und ThO_2 ohne merkliche Einwirkung ist, in völliger Übereinstimmung mit der Regel, daß der positive Charakter in ein und derselben Gruppe des Systems mit steigendem Atomgewicht zunimmt.

Saure Titanate (Polytitanate). In kristallisiertem Zustande erhielt Cormimboeuf[211]) durch Schmelzen von TiO_2 mit Na_2CO_3 unter Zusatz von Natriumwolframat bzw. Wolframsäure als kristallisationsfördernde Mittel drei Salze, die beim Auslaugen der erkalteten Schmelzen mit Wasser zurückblieben (da über die Ionenbildung nichts bekannt ist, sind hier die Formeln der Titanate meist dualistisch geschrieben):

$3\,TiO_2 \cdot 2\,Na_2O$, Prismen, anscheinend klinorhombisch,
$2\,TiO_2 \cdot Na_2O$, Kristalle, den vorigen ähnlich,
$3\,TiO_2 \cdot Na_2O$, lange Nadeln mit longitudinaler Auslöschung.

Alle diese Salze sind in Wasser unlöslich. Die Zersetzbarkeit durch Salzsäure steigt mit zunehmender Basizität.

Behandelt man die auf feurigflüssigem Wege erhaltenen Alkali-Metatitanate mit kaltem Wasser, so entstehen in Wasser unlösliche, in Salzsäure vollständig lösliche Körper der Zusammensetzung $K_2O \cdot 6TiO_2 \cdot 3H_2O$ und $2Na_2O \cdot 9TiO_2 \cdot 5H_2O$. Unter dem Mikroskop erscheint das Kaliumsalz kristallinisch, während das Natriumsalz glasartige Stücke bildet (Rose). Dieser Unterschied zwischen den beiden Salzen erscheint befremdlich. Bewirkt man die Zersetzung der Schmelzen mit warmem Wasser, so sind die entstehenden wasserunlöslichen sauren Titanate nach Rammelsberg zwar auch in Salzsäure löslich, die

Titansäure befindet sich aber in dem Zustande der β-Titansäure. Diese Verhältnisse bedürfen noch der Aufklärung.

Behandelt man diese sauren Salze nach dem Glühen mit konzentrierter Salzsäure, so wird ein großer Teil der Alkalien extrahiert und es entstehen amorphe, noch saurere Salze (Rose, Demoly, Wunder). Die Individualität dieser Körper erscheint sehr zweifelhaft. Sie können ihren Alkaligehalt der adsorbierenden Wirkung der Titansäure verdanken.

Erdalkalititanate. Das Calciumtitanat, $CaTiO_3$, ein Metatitanat, findet sich in der Natur als Perowskit und läßt sich auch künstlich erhalten, wenn man Titanoxyd mit Calciumcarbonat und Kaliumcarbonat bei hoher Temperatur zusammenschmilzt (Ebelmen) oder Titanoxyd und Calciumcarbonat in einer Calciumchloridschmelze aufeinander einwirken läßt (Bourgeois[212]); auch beim Überleiten von feuchter Kohlensäure oder chlorwasserstoffhaltiger Luft über ein Gemisch von Calciumchlorid, Titansäure und Kieselsäure bildet sich, neben Titanit und Rutil, Perowskit (Hautefeuille).

Calciumtitanat bildet würfelähnliche Kristalle, die, wenn künstlich dargestellt, durchsichtig, fettglänzend, gelblich (Hautefeuille), beim natürlichen Perowskit hingegen je nach den Verunreinigungen verschieden gefärbt, durchsichtig oder undurchsichtig sind. Die makroskopischen Kristalle bestehen aus rechtwinkligen Täfelchen und sind, obgleich das Kristallsystem äußerlich zweifellos das reguläre, anscheinend pentagonal-hemiëdrische ist, doppelbrechend, also optisch anomal (vgl. Hintze, Handbuch der Mineralogie).

Spezifisches Gewicht des natürlichen Perowskit 3,97—4,01, des künstlichen 4,0—4,1; Härte zwischen 5 und 6.

Schmelzen mit Ammoniumbisulfat zersetzt langsam; auch durch Glühen mit gasförmigem Chlorwasserstoff wird Zersetzung hervorgerufen, wenn der Perowskit mit überschüssigem $CaCO_3$ gemischt (Hautefeuille) ist. Flußsäure und Kalilauge greifen an (Baumhauer[213]).

Vom Strontium ist ein Metatitanat nicht bekannt. Beim Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen Strontiumcarbonat und Titansäure mit überschüssigem Strontiumchlorid entsteht vielmehr die Verbindung $3\,TiO_2 \cdot 2\,SrO$ als graues oder hellbraunes Kristallpulver vom spezifischen Gewicht 5,1, das sich unter dem Mikroskop als würfelförmige Anhäufungen rhombischer Blättchen darstellt (Bourgeois).

Die analoge Verbindung $3\,TiO_2 \cdot 2\,BaO$ erhält man auch vom Barium nach der gleichen Methode als gelbes bis hellbraunes Pulver, das wie das Strontiumsalz aus rhombischen Blättchen besteht, die würfelartige Anhäufungen bilden (Bourgeois). Spezifisches Gewicht 5,91. Durch Erhitzen von Bariumfluoroxypertitanat entsteht nach Piccini das amorphe, als Individuum wenig charakterisierte Metatitanat $BaTiO_3$.

Titanate der übrigen Metalle. Orthotitanate sind von Mg, Zn, Fe^{II} und Mn, Metatitanate von denselben Elementen und vom Co und Ni bekannt. Das Zink bildet außerdem noch andere Verbindungen.

Nach Hautefeuille sind die Orthotitanate bildenden Basen (Mg, Mn, Fe^{II}) dieselben, die sich mit Kieselsäure verbunden im Peridot, R_2SiO_4, finden, die Metatitanatbildner (Ca, Mg) dieselben, die sich mit Kieselsäure zu Pyroxenen ($RTiO_3$) vereinigen.

Magnesiumtitanate. Mg_2TiO_4, das man durch Glühen von zwei Teilen Titandioxyd, einem Teil Magnesia und zehn Teilen Magnesiumchlorid erhält, stellt glänzende Reguläroktaeder vom spez. Gew. 3,52 dar, die durch Sal-

petersäure bei längerem Kochen zersetzt werden (Hautefeuille). — $MgTiO_3$ erhält man durch Zusammenschmelzen von einem Teil Titandioxyd mit wenig Salmiak und zehn Teilen Magnesiumchlorid in Form glänzender rhombischer Täfelchen vom spez. Gew. 3,91. Sie sind, wie die Orthoverbindung, härter als Glas und werden durch schmelzendes Ammoniumbisulfat zersetzt (Hautefeuille, Bourgeois). Das Metatitanat findet sich auch natürlich als Geikielith; Dichte 3,98—4,0; Härte 6; Kristallform unbekannt. S. Hintze (Handbuch der Mineralogie).

Zinktitanate sind von Lévy[14]) eingehend untersucht worden.

Durch Erhitzen von Titandioxyd, Zinkoxyd und Zinkfluorid im Perrotofen erhält man:

a) $3TiO_2 \cdot ZnO$, stahlgraue Nadeln vom spez. Gew. 4,92 bei 15°.

Schmilzt man Titandioxyd mit Zinksulfat und Kaliumsulfat, so erhält man vier Produkte je nach der Temperatur und der relativen Menge des Schmelzmittels, während das Verhältnis Ti : Zn von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint. Bei deutlicher Rotglut entsteht stets d); bei lebhafter Rotglut bildet sich b), wenn das Verhältnis des Schmelzmittels zum Zinksulfat viel kleiner als $^1/_2$ ist; c), wenn es ungefähr $= {}^1/_2$, und e), wenn es ≥ 1 ist. Daraus ergibt sich auch, daß beim Umschmelzen mit Alkalisulfaten oder -Chloriden die anderen Salze in e) übergehen.

b) $5TiO_2 \cdot 4ZnO$, kleine braune blättrige Kristalle. Spez. Gew. 3,68 bei 19°.

c) $TiO_2 \cdot ZnO$, hellviolette Masse, zuweilen kristallinische Nadeln enthaltend. Spez. Gew. 3,17 bei 20°.

d) $2TiO_2 \cdot 3ZnO$, gelbes Kristallpulver. Spez. Gew. 3,83 bei 20°.

e) $TiO_2 \cdot 2ZnO$ schwarze kristallinische Masse. Spez. Gew. 4,16 bei 20°.

Mit zunehmender Basizität nimmt auch die Löslichkeit dieser Salze in Säuren zu, so daß a von siedender Schwefelsäure nur langsam angegriffen wird, und schon d in kalter Salzsäure völlig löslich ist.

Bezüglich der sonstigen Reaktionen der Salze s. Lévy.

Mangantitanate. Mn_2TiO_4 entsteht in unreiner Form beim Zusammenschmelzen von Manganchlorür und Titandioxyd bei Gegenwart von Kochsalz (Hautefeuille), $MnTiO_3$ auf dieselbe Art, wenn kein Kochsalz zugegen ist. Das Metatitanat bildet hexagonale Tafeln (Bourgeois).

Kobalt- und Nickeltitanate. $CoTiO_3$ und $NiTiO_3$ entstehen wie $MnTiO_3$ (Bourgeois).

Eisentitanate. Fe_2TiO_4, rote glänzende rhombische Kristalle vom spez. Gew. 4,37, entstehen nach Hautefeuille durch andauerndes Schmelzen von Titandioxyd, Ferrofluorid (zweiundeinhalbfache Menge) mit großem Natriumchloridüberschuß. $FeTiO_3$, das in der Natur als Menaccanit auftritt und im Gemisch mit wechselnden Mengen Eisenoxyd das Titaneisen bildet, läßt sich künstlich in Form eisenschwarzer hexagonaler Kristalle erhalten, wenn man Titandioxyd mit Ferrochlorid zusammenschmilzt (Bourgeois). Eine andere Darstellungsart ist folgende: man erhitzt feines Eisenpulver mit Eisenoxyd und Titandioxyd bei Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure einen Tag lang bei 300° im verschlossenen Platinrohr (Bruhns[214])). Das künstliche Titaneisen gleicht vollkommen dem natürlichen. Spez. Gew. 4,3—4,9; Härte 5—6. Das Fe^{II} ist zum Teil durch Mg oder Mn^{II} ersetzbar.

Das Ferrotitanat ist (ebenso wie die Metatitanate des Mg, Mn, Co, Ni) mit den Oxyden $R_2^{III}O_3$ isomorph (nach Groth[273]), zwar ist die Symmetrie nicht dieselbe). Da nun auch das Titanioxyd Ti_2O_3 isomorph mit diesen Oxyden

ist, wurde das Titaneisen auch mit Rücksicht auf seinen wechselnden Gehalt an Fe_2O_3 als isomorphes Gemisch von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 angesehen. Nach den Versuchen von König und v. d. Pfordten[20]), die das Titaneisen mit Wasserstoff reduzierten und dabei neben Fe noch ein höheres Oxyd als Ti_2O_3 erhielten, was bei Vorhandensein von Ti_2O_3 nicht hätte der Fall sein können, hat man das Titaneisen wohl als Ferrotitanat anzusehen. Auch die Behandlung mit H_2S gab Resultate, die diese Auffassung bestätigen.

Ferrititanat entsteht nach Wöhler und Liebig[215]) beim Glühen von Titaneisen mit Calciumchlorid. Stahlglänzende hellblaue Nadeln. Eine natürliche Verbindung mit 47 Proz. Fe_2O_3 und 53 Proz. TiO_2 beschreibt Hesse[216]).

Gemenge von Titanaten der seltenen Erden liegen in den Mineralien der Äschinit- und Euxenitgruppe vor. Auch viele kompliziert zusammengesetzte, zur Darstellung des Tantal und Niob dienende Verbindungen wie die Columbite usw. enthalten Titandioxyd.

Titansäureester entstehen meist durch Einwirkung von Titantetrachlorid oder Substitutionsprodukte desselben auf Alkohole, Phenole, die geschmolzen oder in organischen Solventien gelöst sind, wobei allerdings oft nur ein Teil des Chlors ersetzt werden kann. Die Verbindungen werden zum Teil sofort durch Wasser hydrolysiert, zum Teil sind sie sehr beständig.

Dargestellt sind als gesättigte, von Halogenen freie Verbindungen Äthyl-, Phenyl-, m- und p-Kresol-, Thymol-, α- und β-Naphtholester, sowie Ester mit Salicylsäure und Pikrinsäure u. a. m.

Näheres siehe besonders Demarçay[178]), Schumann[180]), Lévy[14]), A. Cohn[187]), Rosenheim und Schnabel[186]).

Titanatosilicate. Wenn auch die Isomorphie der Titanate mit den entsprechenden Silicaten bedingt, daß Titansäure und Kieselsäure sich begrenzt oder unbegrenzt in Mineralien vertreten (s. o.), so hat man in gewissen Mineralien, wie im Titanit und seinen zahlreichen Varietäten eine Verbindung eines Silicats mit einem Titanat nach molekularen Verhältnissen und von besonderer Kristallform zu sehen. Sofern man bei derartigen unlöslichen Verbindungen von einer Ionenbildung sprechen kann, wird man die Titansäure, als positiveren Bestandteil, als den Neutralteil der Anionen zu betrachten haben.

Den Titanit (Sphen) $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ erhält man auch künstlich durch Zusammenschmelzen von Titansäure, Kieselsäure und überschüssigem Chlorcalcium unter eingehend studierten Bedingungen (Hautefeuille, s. auch Sustschinski[217])). Der Titanit kristallisiert monoklin in rhombischen Prismen mit schiefer Basis. Spezifisches Gewicht des künstlichen Titanits 3,45 (Hautefeuille), des natürlichen 3,4—3,6. Härte des Minerals 5 und höher. Wird durch Schmelzen mit Ammoniumbisulfat und mit Chlorcalcium zersetzt. Weiteres s. Hintze (Handbuch der Mineralogie).

Der Guarinit, eine rhombisch kristallisierende Calciumverbindung wird manchmal als zu dieser Gruppe gehörig betrachtet (s. Hintze).

Titandisulfid, TiS_2, wurde in unreinem Zustande von Rose[6]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf TiO_2 und von Berthier[10]) durch Glühen eines Gemenges von Rutil, Schwefel, Natriumcarbonat und Kohle erhalten. Die Reindarstellung gelang Ebelmen, der ein Gemenge von Tetrachloriddampf und Schwefelwasserstoff durch ein stark erhitztes Porzellanrohr leitete, wobei sich das Sulfid an den Wänden absetzte. Nach v. d. Pfordten, der die Reaktion genauer verfolgte, geht dieselbe in verschiedenen Stadien vor sich: es entsteht zuerst bei niedriger Temperatur $TiCl_2$,

dann ein nicht rein erhaltenes Sulfochlorid, schließlich bei sehr hoher Temperatur das Disulfid. Auch aus TiF_4, und H_2S entsteht bei Rotglut Disulfid (Ruff und Ipsen[144])).

Nach Ebelmen oder v. d. Pfordten dargestellt, bildet das Disulfid metallglänzende Schuppen oder pyritähnliche Kristalle. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Die Zersetzlichkeit der Präparate Ebelmens an feuchter Luft schreibt v. d. Pfordten einem Sulfochloridgehalt zu. Beim Glühen an der Luft oder in Kohlensäure tritt Oxydation zu TiO_2 ein. Erhitzen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom (vgl. auch Whitehouse[113])) führt zu den niederen Sulfiden (s. diese). Nach den Angaben von v. d. Pfordten scheint schon ein geringer Partialdruck von H_2S im Wasserstoff zu genügen, um eine Verschiebung des Gleichgewichts in der festen Phase nach der Seite der Bildung niederer Sulfide hintanzuhalten.

Durch Wasser tritt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° Lösung oder Zersetzung ein. Gegen Säuren verhält sich das Disulfid ähnlich wie die andern Sulfide. Charakteristisch unterschieden ist es dagegen von ihnen dadurch, daß es von siedender Kalilauge unter Bildung von S'' bzw. SH'-Ion und saurem Kaliumtitanat zersetzt wird. Wenn wir berücksichtigen, daß die vierwertige Stufe die einzige der drei hier in Betracht kommenden ist, in der das Titan elektronegativen Charakter zeigt, können wir aus dieser Reaktion mit Natronlauge eine Berechtigung herleiten, die drei Sulfide den drei Wertigkeitsstufen des Titans beizuordnen; es liegt sonst hierzu keinerlei Grund vor, da wir die Sulfide weder durch Ionenreaktionen erhalten noch aus ihnen die entsprechenden Ionen, etwa durch Lösung in Säuren, erzeugen können.

Den Charakter einer Sulfosäure zeigt das Titandisulfid nach v. d. Pfordten nicht, indem es in Alkalisulfidlösungen ganz unlöslich ist.

Titanstickstoffhaloide. Die Nachprüfung der Angaben von Blix und Wirbelauer[237]) und Stähler[22]) durch Ruff und Eisner[265]) hat ergeben, daß man bei der Extraktion von Titanchloridammoniak durch flüssiges Ammoniak kein Titanamid, sondern immer Substanzen, die auf 1 Atom Ti mindestens 1 Atom Cl enthalten, bekommt. Durch Erhitzen dieser sowie der entsprechenden bromhaltigen Verbindungen im Vakuum gewinnt man die Stoffe TiNCl und TiNBr, von denen nur das letztere ganz rein erhalten wurde. Es stellt ein schwarzes, schwach ins Blaue schimmerndes kristallinisches Pulver dar, das mit Wasser überaus heftig reagiert. Bei Verwendung von sehr wenig Wasser bildet sich dabei allein Titansäure und Ammoniumbromid; wendet man mehr Wasser an, so löst sich ein Teil und man erhält eine blaue, sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure zersetzende Lösung. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber verdünnten Säuren. Beim Erhitzen zerfällt das Titanstickstoffbromid in TiN, $TiBr_4$ und N.

Die festere Bindung des Halogens am Titan gegenüber dem Silicium, dessen Chlorid durch Ammoniak völlig zerlegt wird, kennzeichnet den stärker positiven Charakter des Titans; bemerkenswert ist unter dem gleichen Gesichtspunkt auch der leichte Übergang der Titanvierwertigkeit in Dreiwertigkeit bei höherer Temperatur, wenn das Titan anstatt an Chlor oder Brom an den weniger negativen Stickstoff gebunden ist (Ruff und Eisner).

Titanschwefelsäuren. Systematische Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Titanschwefelsäureverbindungen liegen nicht vor. Ihre Formeln sind zum Teil als unsicher zu bezeichnen. Es er-

übrigt sich daher, im einzelnen Erwägungen über ihre Konstitution anzustellen; nur so viel ist sicher, daß sie schwach komplexe Titanschwefelsäureanionen enthalten; Genaueres ist jedoch über den Typus dieser Ionen nicht bekannt. In wäßrigen Lösungen sind sie weit genug gespalten, um auch die Reaktionen der Titankationen hervortreten zu lassen.

$Ti(SO_4)_2 . 3H_2O$, neutrales Titansulfat, entsteht nach Glatzel[59]), wenn man Sesquisulfat mit Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure eindampft. Gelbe, harzähnliche Masse. Die Beobachtungen der späteren Autoren lassen Zweifel an der Zusammensetzung des Salzes aufkommen.

$2TiO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2O$ oder $Ti_2(SO_4)_3O \cdot 3H_2O$ bildet sich nach Blondel[184]) aus einer Lösung von Titanhydroxyd in konzentrierter Schwefelsäure bei 120° als seidenartig glänzende Kristallmasse. Löslich in Salzsäure. Dieses Salz ist, ebenso wie die folgenden Salze Blondels, ohne Angabe von Analysenzahlen publiziert worden.

$TiOSO_4$, Titanylschwefelsäure, stellt anscheinend die stabilste Verbindung des Titans mit Schwefelsäure vor. Das schon von Merz[12]) beim Abrauchen einer Lösung von Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure als weißes Pulver erhaltene Salz entsteht nach Blondel in rhomboedrischen Kristallen durch Umwandlung des Salzes $Ti_2(SO_4)_3O \cdot 3H_2O$, wenn man dieses in seiner Mutterlauge auf 225° erhitzt. Durch Wasser tritt langsam Hydrolyse ein, indem basisches Sulfat entsteht.

L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler[277]) haben die Zersetzungstensionen ($SO_3 + SO_2 + O_2$) des wasserfreien Titanylsulfats gemessen:

t	468°	490°	530°	550°	560°	570°	580° C.
P	13	14	28	85	238	448	> 760 mm Hg.

Von der Titanylschwefelsäure sind außer dem Anhydrid drei Hydrate bekannt. Beziehungen dieser vier Verbindungen sind nicht bekannt, geschweige denn Umwandlungspunkte bestimmt oder Dissoziationsdrucke gemessen worden. Das Monohydrat erhält man nach Merz als weißen Niederschlag durch Fällung einer Tetrachloridlösung mit Schwefelsäure. Das Dihydrat scheidet sich nach Blondel aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), die beliebige Mengen Titansäure enthält, bei allen Temperaturen über 100° in langen Nadeln ab, die sich in Wasser leicht lösen. Das Pentahydrat (Rosenheim und Schütte[168]) entsteht, wenn man aus einer alkoholisch schwefelsauren Titanlösung, die durch drei- bis vierstündiges Kochen von Titansäure in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure herstellbar ist, den Alkohol abdunsten läßt oder die Lösung mit Äther fällt. Weißer, amorpher Körper, von dem keine näheren Eigenschaften angegeben sind.

Durch Erhitzen des wasserfreien Titanylsulfats erhält man basischere Systeme. Ein bis zur Zusammensetzung $2TiO_2 \cdot SO_3$ zersetztes Produkt ergab folgende Tensionen (L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler[277])):

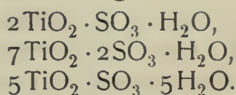
t	524°	574°	580°	590°	600°	610° C.
P	15	60	86	214	394	592 mm Hg.

Treibt man die Zersetzung noch weiter bis zur Zusammensetzung $7TiO_2 \cdot SO_3$, so resultieren annähernd die gleichen Tensionen:

t	545°	560°	592°	595° C.
P	24	38	92	300 mm Hg.

Das Sulfat $2TiO_2 \cdot SO_3$ scheint also unter den angegebenen Drucken direkt ins Oxyd überzugehen.

Aus verdünnten Schwefelsäuren erhielt Blondel wasserhaltige basische Sulfate. Die mit der Verdünnung der Säure steigende hydrolytische Spaltung zeigt sich in der zunehmenden Basizität der Niederschläge und der Abnahme der Temperaturen, oberhalb deren nicht mehr basische Salze, sondern nur noch TiO_2 resp. dessen Hydrate mit den Flüssigkeiten im Gleichgewicht sind. Bei einer Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser im Verhältnis 1:5 beträgt diese Temperatur 175°, bei der Verdünnung 1:100 100°. Die Niederschläge, die aus verdünnten Schwefelsäuren (1:1,5, 1:5, 1:100) entstehen, haben folgende empirische Zusammensetzung:



$$2TiO_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O,$$
$$7TiO_2 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O,$$
$$5TiO_2 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O.$$

Inwieweit diesen amorphen Körpern eine Individualität zukommt und welche Rolle bei ihrer Entstehung die Adsorption spielt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

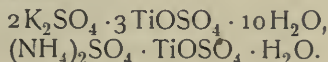
Salze der Titanschwefelsäuren. Durch die Gegenwart starker Kationen wird, wie stets, die Stabilität der komplexen Anionen der Titanschwefelsäuren erhöht. Während das neutrale Titansulfat nur durch eine zweifelhafte Angabe bekannt geworden ist, existieren zahlreiche Doppelsalze von ihm in gut charakterisierter Form. Daneben findet man eine zweite Reihe von Doppelsalzen, die sich von dem Titanylsulfat, der Titanylschwefelsäure, ableiten.

Titanschwefelsaure Salze, $K_2Ti(SO_4)_3$, kann man aus einer Schmelze von TiO_2 in Kaliumpyrosulfat isolieren (Warren[218]), Rosenheim und Schütte[168])). Das Hydrat $K_2Ti(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ erhielt Glatzel, indem er dieselbe Schmelze in Wasser löste und die Lösung unter Zusatz von K_2SO_4 abdunsten ließ.

Calcium- und Strontiumsalze der Formel $Ti(SO_4)_3R^{II}$ entstehen (Weinland und Kühl[219])), wenn man zu der Lösung von 1,6 g TiO_2 in 200 ccm konz. Schwefelsäure eine Lösung von 5 g $CaSO_4$ (oder 4,6 g $SrSO_4$) in 100 ccm konz. Schwefelsäure setzt und die Flüssigkeit langsam abraucht. Farblose, gut ausgebildete pseudokubische Kristalle, die in der Form dem Perowskit TiO_3Ca gleichen, wie auch in der Zusammensetzung eine Analogie auf den ersten Blick zutage tritt. Barium bildet unter gleichen Bedingungen stets das in Nadeln kristallisierende Salz $3Ti(SO_4)_2 \cdot 2BaSO_4$, wie man auch das Verhältnis Ti:Ba in der Flüssigkeit abändert.

Sämtliche Erdalkalisalze werden durch Wasser, das Bariumsalz auch durch Alkohol zersetzt.

Titanylschwefelsaure Salze. Während die titanschwefelsauren Salze aus konzentrierter Schwefelsäure (s. jedoch Glatzel) entstehen, bilden sich das Kalium- und das Ammoniumtitanylsulfat, wenn man eine mit Titansäure fast abgesättigte Schwefelsäure mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von K_2SO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ versetzt. Die Salze scheiden sich sofort in Form von weißen verfilzten Nadeln ab:



$$2K_2SO_4 \cdot 3TiOSO_4 \cdot 10H_2O,$$
$$(NH_4)_2SO_4 \cdot TiOSO_4 \cdot H_2O.$$

Die Stoffe sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, erleiden aber schnell Zersetzung und lassen sich nicht umkristallisieren (Rosenheim und Schütte[168])).

Nach Patentangaben[275]) erhält man Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze vom Typus $TiO(SO_4)_2R_2$ kristallinisch aus Alkalibisulfat-Titansäureschmelzen, die mit 10 proz. Schwefelsäure bis zum spez. Gew. von etwa 1,4 eingedampft werden, oder aus Lösungen von Titansäure in Schwefelsäure, die man mit Alkalisulfaten versetzt und einengt. Ein noch basischeres Ammoniumdoppelsulfat, $2TiOSO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$, entsteht nach Blondel, wenn man eine verdünnte Titanschwefelsäurelösung mit einer kleinen Menge Ammoniak versetzt. Reguläre, tetraedrisch-hemiëdrische Kristalle. Untersuchungen über die Existenzgebiete der einzelnen Salze liegen nicht vor.

Titanselensäure erwähnt Ditte[307]) beiläufig ohne nähere Angaben.

Titansalpetersäure erhielt Merz[12]) durch Einengen einer salpetersauren α-Titansäurelösung über Ätzkalk. Aus der sirupösen Masse schieden sich glänzende, weiße Blättchen aus. Da die Analyse, die die Zusammensetzung $5TiO_2 \cdot N_2O_5 \cdot 6H_2O$ ergab, nach der eigenen Angabe des Autors erst vorgenommen wurde, nachdem die Substanz zwei Monate über Ätzkalk gestanden hatte, ist sie nicht geeignet, über die Zusammensetzung jener Blättchen Auskunft zu geben, da über Ätzkalk vermutlich eine starke Salpetersäureabgabe aus der lockeren komplexen Verbindung stattgefunden hat.

Nach dem Stehen über Ätzkalk war das offenbar basisch gewordene Salz bis auf eine geringe Trübung in Wasser löslich.

Salze der Titansalpetersäure, die vermutlich eine größere Beständigkeit besitzen werden als die freie Säure, sind noch nicht dargestellt worden.

Titanphosphorige Säure beschreibt Rose als weißen Niederschlag, der sich aus der Lösung der Komponenten abscheidet.

Titanphosphorsäure und titanphosphorsaure Salze. Titanchloridlösungen werden nach Merz durch Phosphationen selbst in stark salzsaurer Lösung fast vollständig gefällt. Der voluminöse Niederschlag gibt beim Auswaschen Phosphorsäure ab, und zwar noch lange, nachdem jede Chlorreaktion aufgehört hat. Man kann daher aus Merz' Analyse des ausgewaschenen Produktes, die die Formel $2TiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot xH_2O$ ergab, keinen bestimmten Schluß auf den ursprünglichen Niederschlag ziehen.

Auch Rose sowie Wehrlin und Giraud[49]) beschreiben ähnliche auf wäßrigem Wege erhaltene Niederschläge.

Besser charakterisierte Verbindungen erhält man, wenn die hydrolysierende Wirkung des Wassers ausgeschlossen ist, aus Schmelzflüssen:

Löst man Titansäure in dreibasischer Phosphorsäure, die bis dicht unterhalb des Punktes, an dem sie Wasser verliert, erhitzt ist, so scheidet sich bei weiterem Erhitzen die Verbindung $P_2O_5 \cdot TiO_2$ in sehr regelmäßigen Oktaedern oder Würfeloktaedern aus. Denselben Körper erhält man nach Ouvrard[210]) aus einer Schmelze von Kalium- oder Natriummetaphosphat, in der wenig TiO_2 gelöst ist, beim langsamen Abkühlen.

Alkalidoppelsalze. Salze von Titanphosphorsäuren sind von Ouvrard aus Schmelzflüssen dargestellt worden. Über ihre Konstitution, die Entstehungsbedingungen, Ionenbildung ist nichts Näheres bekannt. Ebensowenig weiß man, ob sie sich mit irgendwelchen wäßrigen Lösungen im wirklichen Gleichgewicht befinden können. Die Herstellung solcher Salze aus konzentrierten wäßrigen Lösungen ist anscheinend bis jetzt nicht versucht worden.

$3P_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot K_2O$, kleine, fast kubische Kristalle, stark doppelbrechend. Entstehen aus einer Metaphosphatschmelze.

$P_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot K_2O$, zweiachsige Kristalle, sehr ähnlich regulären Oktaedern, wahrscheinlich klinorhombisch. Aus einer Pyro- oder Orthophosphatschmelze.

$3P_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Na_2O$, Rhomboeder, isomorph mit dem ersten Kaliumsalz. Entsteht aus einer Metaphosphatschmelze (bereits von Wunder[221]) erhalten).

$4P_2O_5 \cdot 3TiO_2 \cdot 6Na_2O$, geriefte Prismen mit longitudinaler Auslöschung. Wurde aus Pyro- und Orthophosphatschmelzen erhalten.

Titanarsenige Säure hat Reichard[276]) als zuerst amorphen, dann kristallinisch werdenden Niederschlag erhalten.

Titankohlensäure. Titansäure, frisch gefällt, löst sich in Alkalicarbonat- und Ammoniumcarbonatlösungen (Berzelius). Über die Natur der dabei entstehenden Komplexe ist nichts bekannt.

Titanoxalsäure. Konzentrierte wäßrige Oxalsäure löst 1 Äq. Titansäurehydrat zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, die zu einer sirupösen Masse eindunstet. Die darin enthaltene Verbindung $TiO \cdot C_2O_4 \cdot xH_2O$ kristallisiert nicht. Aus einer alkoholischen Oxalsäurelösung, die mit Titansäure ein bis zwei Stunden erhitzt wurde, fällt durch Äther ein mikrokristallinischer Niederschlag, $TiO \cdot C_2O_4 \cdot C_2H_5OH$, der in Wasser und Alkohol löslich ist.

Ein basisches Salz, $(TiO)_2 \cdot O \cdot C_2O_4 \cdot 12H_2O$, erhält man, wenn man eine Tetrachloridlösung mit konzentrierter Oxalsäurelösung versetzt, auf Zusatz von Alkohol als weißen amorphen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren schwerlöslich ist (Rosenheim und Schütte[168])). Basische Niederschläge entstehen auch in ganz schwach salzsauren oder schwefelsauren Titansäurelösungen durch Oxalsäurezusatz. Sie sind in viel Salzsäure löslich. Vergl. die teilweise sich widersprechenden Angaben von Rose[6]), Rammelsberg[127]) und die Bemerkungen über die verschiedenen Titansäurelösungen S. 437f.

$TiO(C_2O_4H)_2 \cdot H_2O$ entsteht durch Behandeln der Lösung von $TiO(C_2O_4)_2 \cdot Ba \cdot 2H_2O$ mit Schwefelsäure in Form langer Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (Péchard[222])). Die Alkalisalze dieser Säure erhielten Rosenheim und Schütte durch Absättigen von Alkalibioxalaten mit Titansäure. Sie sind in Wasser unzersetzt löslich und werden selbst beim Kochen nicht merklich hydrolysiert; es ist dies ein Beweis für das so gut wie vollständige Fehlen von Titankationen in diesen Lösungen, also für die Stabilität der komplexen Titanoxalsäureanionen.

$TiO(C_2O_4K)_2 \cdot 2H_2O$, weiße Nadeln,

$TiO(C_2O_4NH_4)_2 \cdot H_2O$, monokline Kristalle,

$TiO(C_2O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, kristallinischer Niederschlag, in Wasser schwerer löslich, bereits von Péchard dargestellt.

Titanweinsäure, $Ti(C_4H_4O_6)_2 \cdot 4H_2O$, entsteht, wenn man konzentrierte wäßrige Weinsäure mit Titansäure absättigt; die Flüssigkeit erstarrt, ohne zu kristallisieren, zu einer sirupösen Masse, die, getrocknet, ein weißes, wasserlösliches Pulver bildet. Die Komplexität dieser in der Formel einem neutralen Salz gleichenden Verbindung folgt aus der großen Steigerung der spezifischen Drehung der Weinsäure. Für eine 1,5proz. Lösung des wasserfreien Salzes beträgt $\alpha_D^{15} = 140,8^0$.

Versetzt man salzsaure Titanlösung mit wäßriger Weinsäure, so entsteht auf Zusatz von Alkohol ein weißer amorpher Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren und Ammoniak löslich ist, von der Zusammensetzung $CO_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot CO_2 \cdot (TiO)_2 \cdot O \cdot 7H_2O$. Die Formel des Stoffes

entspricht der des entsprechenden Oxalates und des unten beschriebenen Malates (Rosenheim und Schütte).

Alkalisalze der Titanweinsäure vom Typus $2R^I_2O \cdot 2TiO_2 \cdot 3C_4H_4O_5 \cdot xH_2O$ oder $R_4[(TiO)_2 \cdot O \cdot (C_4H_4O_6)_3] \cdot xH_2O$ wurden von Rosenheim und Schütte durch Absättigung von Bitartraten mit Titansäure zwar nicht kristallisiert, aber doch offenbar in einheitlicher Form erhalten. Das K-Salz enthält 6, das Na- und NH_4-Salz $10H_2O$. Die Verbindungen lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen scheiden selbst beim Kochen keine festen Hydrolysenprodukte ab, enthalten aber doch noch so viel Kationen, daß durch die OH'-Ionen der Alkalihydroxyde Titanhydroxyd gefällt wird. Die der Zahl nach geringeren OH'-Ionen des Ammoniaks reichen jedoch in der Kälte nicht aus, um eine Überschreitung des Löslichkeitsprodukts des Hydroxyds herbeizuführen.

Die Untersuchung der spezifischen Drehung durch Großmann[223]) ergab beim Ammoniumsalz das Auftreten einer Linksdrehung in konzentrierter Lösung, die bei der Verdünnung in Rechtsdrehung übergeht.

Mitteilungen über kristallisierte Titantartrate liegen von Henderson, Orr und Whitehead[224]) vor, die durch Absättigung von Bitartraten Verbindungen vom Typus $TiO(C_4H_4O_6R) \cdot aq$ erhalten haben wollen. Ihre analytisch mangelhaft belegten Angaben werden jedoch von Rosenheim und Schütte bestritten.

Verbindungen der Titansäure mit anderen Oxysäuren. Titanäpfelsäure, $2TiO_2 \cdot C_4H_6O_5 \cdot 6H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Äpfelsäure aus einer salzsauren Titanlösung ab (Berg[225])). Komplexe Verbindungen mit Alkalimalaten scheint die Säure nicht zu bilden.

Salze der Titanzitronensäure und Titanschleimsäure haben Henderson, Orr und Whitehead hergestellt.

Titanmilchsäure, $TiO_2 \cdot 4C_3H_6O_3 \cdot xH_2O$, beschreibt Dreher[62]) als sirupöse bis trockne wasserlösliche Masse. Die wäßrige Lösung scheidet auch beim Kochen keine basischen Salze ab. Durch Zusatz von Laktaten wird nach Patentangaben die Löslichkeit der Titansäure in Milchsäure vergrößert. Die Titanmilchsäure besitzt technische Bedeutung.

Von Verbindungen der Titansäure mit Säuren der sechsten Gruppe seien an dieser Stelle nur erwähnt:

Basisches Chromat (Blondel),
$Ti(NH_4)_2(CrO_4)_3$ (Blondel),
$TiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 22H_2O$ (Péchard),
$2(NH_4)_2O \cdot TiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 10H_2O$ (Péchard),
$2K_2OTiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 16H_2O$ (Péchard),
Quecksilbersalz der Titanmolybdänsäure (Péchard),
Titanwolframsäureverbindungen (Lecarme-Klein[226])).

Superoxydische Verbindungen des Titans.

Pertitansäure. Neutrale und saure Titanlösungen werden, wie zuerst Schöne[227]) beobachtet hat, durch Wasserstoffsuperoxyd stark gelb gefärbt. Diese Gelbfärbung, die schon deutlich eintritt, wenn die Lösung weniger als 0,01 Proz. Titan enthält und zum Nachweis sowohl des Titans als auch des Wasserstoffsuperoxyds benutzt wird (s. z. B. Richarz und Lonnes[228]), Haber und Grinberg[229])), beruht auf der Bildung eines Peroxyds, dessen

Zusammensetzung, $TiO_3 \cdot aq$, durch die Untersuchungen von Weller[23]), Piccini[21, 24]), Classen[25]), Lévy[14]) aufgeklärt wurde.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf gelöste Titansalze nach der Gleichung:



$$TiO_2 \cdot aq + H_2O_2 \rightleftarrows TiO_3 \cdot aq + H_2O$$

ist nach Lévy eine langsam verlaufende Reaktion, die sich bei gewöhnlicher Sommertemperatur in ca. 10 Tagen vollständig im Sinne des unteren Pfeiles abspielt. Es ist dann, wenn molekulare Mengen angewandt wurden, kein Wasserstoffsuperoxyd mehr in der Flüssigkeit nachzuweisen.

Die Niederschläge enthalten in der Regel weniger O als der Formel TiO_3 entspricht.

Die Lösung stellt ein starkes Oxydationsmittel dar, entlädt Jodionen und zwingt $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen eine dritte Ladung auf. Sie gibt nach Lévy und Faber[230]) alle Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, wenn auch mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, und unterscheidet sich von diesem scharf nur durch den Nichteintritt der Chromreaktion. Dieses Verhalten wird durch die elektromotorischen Messungen von Mazzuchelli und Barbero[60]) bestätigt, die das Potential der Pertitansäurelösungen als nahezu gleich dem des Wasserstoffsuperoxyds fanden (s. jedoch dazu S. 412). Nach O. und A. Dony[242]) unterscheidet sich die Lösung von der des H_2O_2 in der Wirkung auf die photographische Platte.

Auf viele Oxydationsmittel, wie die Superoxyde des Bleis, Mangans, Wismuts, wirkt die Pertitansäure reduzierend ein.

Schwefelsaure Lösungen (über Herstellung s. u. Faber) sind recht beständig, jedenfalls, ebenso wie Wasserstoffsuperoxydlösungen, haltbarer als neutrale; aus salzsauren Lösungen entwickelt sich Chlor. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt.

Von den Lösungen der Titansäure sind die der Pertitansäure in bezug auf Fällungsreaktionen nur in ganz wenigen Punkten verschieden. So wird durch Glyzerin und Glukose die Fällung des Hydrats durch NH_3 in Pertitansäurelösungen nicht verhindert. Doch kann eine Trennung hierauf nicht gegründet werden, da die Titansäure in gemischten Lösungen mitgerissen wird.

Im festen Zustande, als Titanperoxydhydrat, gewinnt man den Stoff durch Behandlung von gefällter Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch Fällung der Lösungen mit OH' (Anleitung zur Darstellung: Classen). Ist in den Lösungen unoxydierte Titansäure vorhanden, so soll nach Weller bei fraktionierter Behandlung mit Ammoniak die Pertitansäure zuerst ausfallen. Der gelbe Niederschlag wird beim Auswaschen mit Wasser leicht zersetzt, durch Äther und andere indifferente Stoffe nicht angegriffen. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd hat er die ungefähre Zusammensetzung $TiO_3 \cdot 3H_2O$ oder $Ti(OH)_4 \cdot H_2O_2$. Getrocknet bildet das Hydrat braungelbe, hornartige Stücke. In Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich, aber auch Alkalien lösen den frischgefällten Niederschlag — nach Classen[25]) in höherem Maße als Titanhydroxyd — auf, der somit, wie die Titansäure, amphoteren Charakter zeigt. Aus den alkalischen Lösungen scheidet sich die Pertitansäure nach einigen Tagen — vermutlich modifiziert — wieder aus. Saure Reaktion gegenüber Indikatoren konnte Lévy nicht feststellen. Die Säure ist also jedenfalls sehr schwach.

In nicht zu stark sauren Lösungen geben Phosphorsäure und andere Säuren Fällungen; in alkalischen entstehen durch alkalische Cu-, Zn-, Co-,

Pb-Lösungen Pertitansäureniederschläge, die gewisse schwer auswaschbare Mengen der Metallhydroxyde enthalten. Mit großer Deutlichkeit ergab sich, daß einige Hydroxyde (Zn, Co, Cu) viel stärker adsorbiert werden, als andere (Cd, Ag, Ni) (Lévy).

Pertitanate. Von der Übertitansäure leiten sich gelbgefärbte Metallsuperoxydsalze ab, die aus neutralen oder alkalischen wasserstoffsuperoxydhaltigen Pertitanatlösungen auf Zusatz von Alkohol oder beim Eindunsten im Vakuum entstehen (Melikoff und Pissarjewski[26]).

$Na_2O_2 \cdot TiO_3 \cdot 3H_2O$, undeutlich kristallinisch;

$(NH_4)_2O_2 \cdot TiO_3 \cdot H_2O_2$, dünne, gelbe, seidenglänzende Prismen. Im trocknen Zustande ziemlich beständig. Explodiert beim Erhitzen schwach;

$BaO_2 \cdot TiO_3 \cdot 5H_2O$, gelbes Pulver;

Nickelsalz, hellgrün.

Diese Salze entwickeln beim Lösen in verdünnten Säuren reichlich Wasserstoffsuperoxyd, was das Pertitansäurehydrat nicht tut. Man kann jedoch hieraus nicht unbedingt mit den Autoren schließen, daß das Wasserstoffsuperoxyd als solches oder als Metallsuperoxyd in den Salzen vorhanden ist, da auch noch höhere Titansuperoxyde, wie beim Zr und Th, existieren könnten, die Wasserstoffsuperoxyd abspalten. Doch kommt die gelbe Farbe offenbar gewissen superoxydischen Anionen des Titans zu.

Eine andere Reihe von Salzen dagegen, die gleichfalls von Melikoff und Pissarjewski[26]) dargestellt wurden, zeigt weiße Farbe und dürfte ein anderes, superoxydisches Anion des Titans enthalten. Der wesentliche Unterschied in der Darstellung scheint größerer Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und größere Alkalität zu sein.

$K_2O_4 \cdot K_2O_2 \cdot TiO_3 \cdot 10H_2O$ (?), bei 0^0 kristallinisch, bei gewöhnlicher Temperatur im Kristallwasser zerfließend. Das Salz verliert beim Lösen in Wasser Sauerstoff unter Gelbfärbung.

$(Na_2O_2)_4 \cdot Ti_2O_7 \cdot 10H_2O$ oder $(Na_2O_2)_2 \cdot TiO_3 \cdot 1/2\,H_2O_2 \cdot 4\,1/2\,H_2O$, kleine Prismen.

Ob in diesen Salzen ein höheres Superoxyd des Titans enthalten ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Lévy hat zwar gezeigt, daß in schwefelsauren Lösungen, wenn man etwas mehr H_2O_2 zusetzt, als zur Bildung von TiO_3 gehört, H_2O_2 noch nach längerem Stehen qualitativ nachweisbar vorhanden ist; man kann hieraus jedoch nicht, wie dieser Autor es tut, schließen, daß ein höheres Superoxyd nicht vorhanden ist. Es kann die weitere Umsetzung der Pertitansäure nach der Gleichung $TiO_3 + xH_2O_2 \rightleftarrows TiO_{3+x} + xH_2O$ a) zeitlich so langsam verlaufen, daß die Zeit, nach der Lévy untersucht hat, nicht genügte, b) es kann ein Gleichgewichtszustand sich einstellen, bei dem stets H_2O_2 qualitativ nachweisbar ist; wenn dann die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, so kann das in Spuren vorhandene H_2O_2, wenn zur qualitativen Reaktion in Anspruch genommen und somit aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, sich so schnell aus dem höheren Titansuperoxyd nachbilden, daß die qualitative Reaktion stark positives Resultat gibt.

Die Farblosigkeit der zweiten Reihe der Salze spricht jedenfalls dafür, daß sie nicht die Anionen der gewöhnlichen Pertitansäure, die anscheinend gelbe Farbe besitzen, enthalten. Vielleicht könnten hier kolorimetrische Untersuchungen der Lösungen mit wechselndem Gehalt an H_2O_2 Aufklärung geben.

Verbindungen der Pertitansäure mit Säuren. Aus stark wasserstoffsuperoxydhaltigen ammoniakalischen Titanlösungen scheidet sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Sieden ein gelber voluminöser Niederschlag ab, der Essigsäure, Titan und aktiven Sauerstoff enthält. Der Stoff explodiert beim Erwärmen. Die Löslichkeit der Säuren ist die gleiche wie die des basischen Titanacetats.

Einen ähnlichen gelben Niederschlag erhält man durch Phosphorsäureionen. Er ist mehr oder weniger löslich in sämtlichen Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, fast unlöslich in Essigsäure. Nach Mazzuchelli[278]) besitzt er die Zusammensetzung $2TiO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$. Der aktive Sauerstoff dieser Verbindungen entspricht einer $—O_2—$-Gruppe pro Ti-Atom (Faber[230])).

Fluoroxypertitanate. Während Hexahalogenverbindungen anscheinend nicht existenzfähig sind, kennt man durch Piccini eine Reihe von wohlcharakterisierten Salzen, die offenbar Pertitansäureanionen enthalten, in denen ein Teil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Die Nichtexistenz von (sauerstofffreien) Hexahalogenverbindungen ist bemerkenswert. Würden sie entstehen, so wäre man zur Annahme eines sechswertigen Titans gedrängt. Die folgenden Komplexsalze enthalten jedoch sämtlich den Neutralteil TiO_2F_2, in dem die beiden Sauerstoffatome jedenfalls die zweiwertige $—O_2—$-Gruppe bilden, so daß dem Ti nur Vierwertigkeit zuzuschreiben ist.

Die Oxypertitanate entstehen, wenn man fluorwasserstoff- oder schwefelsaure Titanlösungen mit H_2O_2 oxydiert und mit den betreffenden Alkali- und Erdalkalifluoriden versetzt.

Die Lösungen der Salze werden durch Fluorwasserstoffsäure unter Bildung von H_2O_2 und Titanfluorwasserstoffsäure entfärbt. An und für sich entwickeln sie allmählich Sauerstoff. Die durch Zersetzung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhaltene Lösung der freien Säure wird durch Alkalicarbonate unter Bildung von Peroxydhydrat zersetzt.

$(NH_4)_3TiO_2F_5$, regelmäßige gelbe, stark glänzende Oktaeder, streng isomorph (zusammenkristallisierend) mit $NbOF_3 \cdot 3NH_4F$ und $ZrF_4 \cdot 3NH_4F$, bildet sich auch durch Autoxydation von $(NH_4)_3TiF_6$, vielleicht nach der Gleichung $2(NH_4)_3TiF_6 + O_2 = (NH_4)_3TiF_7 + (NH_4)_3TiO_2F_5$ (Piccini). Zur Darstellung des Salzes nach diesem Verfahren wäscht man $TiF_6(NH_4)_3$ mit einer Lösung von NH_4F, dann mit starkem Alkohol und setzt es schließlich der Luft aus. Es vollzieht sich eine tiefgreifende Veränderung, indem das violette Salz heller, schmutziggelb, wird, bis es nach dem Trocknen goldgelbe Farbe angenommen hat. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man unter bestimmten Umständen auch das folgende Salz:

$(NH_4)_3Ti_2O_4F_7$, gelbe Nadeln, die an der Luft schnell matt werden. Daneben existiert noch ein kristallisiertes Salz, anscheinend von der Zusammensetzung $(NH_4)_2TiO_2F_4$;

$K_2TiO_2F_4$, gut kristallisiert, schwer rein darstellbar;

$BaTiO_2F_4$, flockiger, in Säuren leicht löslicher Niederschlag. An der Luft unveränderlich;

$3BaF_2 \cdot 2TiO_2F_2$ (?), hellgelbe harnsäureähnliche Kristalle (Piccini).

Oxalatooxypertitanate erhielt Mazzuchelli[278]) durch Einwirkung von H_2O_2 auf wäßrige oder alkoholische Lösungen der Komponenten bzw. durch doppelte Umsetzungen. Die Salze scheinen der allgemeinen Formel $(M_2C_2O_4 \cdot TiO_3)_2 \cdot C_2O_3$ zu entsprechen. Es wurden Natrium-, Kalium-, Barium-, Calcium- und Bleisalze dargestellt. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Verbindungen mit unbestimmter Wertigkeit des Titans.

In diese Kategorie sind erstens solche Körper eingereiht, deren Zusammensetzung unbestimmt oder unsicher ist, und zweitens Substanzen, deren Zusammensetzung zwar sichergestellt ist, bei denen aber der andere Bestandteil selbst wechselnde Valenzen betätigt und die nicht durch einfache glatte Reaktionen in ionisierte Verbindungen überführt werden können.

Titanhydrid. Titan scheint sich mit Wasserstoff nicht zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen zu können. Wenigstens sprechen nur ganz unsichere Anzeichen (Renz[158]) für die Existenz einer solchen.

Bei der Reduktion der Titansäure mit Magnesium im Wasserstoffstrom erhält man nach Winkler[16]) eine schwarze Substanz, die neben Sauerstoff auch Wasserstoff enthält. Entfernt man das überschüssige Magnesium und das entstandene Magnesiumoxyd durch verdünnte Salzsäure unter guter Kühlung, so ist die Substanz nur noch mit etwas $MgTiO_3$ verunreinigt und hat die Zusammensetzung Ti_3HO_4. Konzentrierte Kalilauge greift in der Kälte wenig, in der Hitze unter starker Wasserstoffentwicklung an. Beim schnellen Erhitzen verbrennt die Substanz mit Wasserstoffflamme zu TiO_2. Der von Winkler als Oxyhydrid bezeichnete Körper darf wohl als Produkt unvollständiger Reduktion, als Gemisch von Titanwasserstoff mit niederem Oxyd (vielleicht TiO) angesehen werden.

Ob diese Fähigkeit des elementaren Titans, Wasserstoff zu absorbieren, die auch auf andere Art bereitetes amorphes Titan zeigt (Schneider[47])), auf Bildung einer Verbindung beruht oder ob es sich lediglich um eine Okklusionserscheinung handelt, bedarf noch der Aufklärung.

Titanalkyle. Eine große Anzahl von Versuchen, das normale Titanäthyl, $Ti(C_2H_5)_4$, zu erhalten, sind von verschiedenen Forschern unternommen worden (u. a. Buckton[231]), Schumann[180]), Paternò und Peratoner[181]), Michaelis[279])), ohne bisher zum Ziele geführt zu haben, da die anfänglich entstehenden Additionsverbindungen des Tetrachlorids mit Zink- oder Zinnäthyl zu zersetzlich waren. Anscheinend hatten Paternò und Peratoner das Gas im Gemenge mit anderen Gasen dargestellt, ohne es isolieren zu können.

Mendelejeff[280]) hat auf Grund der Stellung des Titans im periodischen System vorausgesagt, daß Titanalkyle nicht oder sehr schwer darstellbar sein würden.

Intermediäre Titanoxyde. Ti_3O_4 vermutete Rose in regulären Oktaedern, die sich unter bestimmten Bedingungen beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit Phosphorsalz in reduzierender Flamme bilden. Nach einer Notiz von Piccini und Marino[128]) entsteht es in Würfeln durch Reduktion von Titansäure auf trockenem Wege. Ti_3O_5 bildet sich nach Deville, wenn man Titansäure in reduzierender Atmosphäre mit Chlorwasserstoffgas glüht. Kleine, rechtwinklige Kristalle von tief indigoblauer Farbe. S. a. Friedel und Guérin[243]).

Ti_7O_{12} ist nach v. d. Pfordten stets das Endprodukt der Reduktion von TiO_2 mit Wasserstoff. Siehe dagegen oben Piccini und Marino. Nach Ebelmen entsteht Ti_2O_3.

Ob alle diese Körper Gemische sind, oder ob einzelnen eine Individualität zukommt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Titanaluminium erhält man durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Titansäure, 30 Teilen Kryolith, 30 Teilen KCl-NaCl-Mischung und 5 Teilen Aluminium bei Silberschmelzhitze. Die mikroskopischen quadratischen Tafeln haben die Zusammensetzung Al_3Ti_2. Spez. Gewicht 3,3. Titanaluminium wird in der Glühhitze von Sauerstoff sehr schwer, von Chlor und Chlorwasserstoff leichter unter Bildung von Chloriden angegriffen. Salzsäure löst langsam mit violetter Farbe, Salpetersäure greift heftig an (Wöhler, Michel und Wöhler[232])).

Manchot und Richter[281]) haben durch Zusammenschmelzen von 24 g K_2TiF_6 mit 45,5 g Al einen Regulus erhalten, aus dem sich durch Behandeln mit Normalnatronlauge quadratische Kristalle, sehr spröde, blanke, fast silberweiß glänzende Blättchen mit scharfen Rändern isolieren ließen, die das spez. Gew. 5,5 und die Zusammensetzung Al_3Ti hatten. Durch Kochen mit starken Säuren und Laugen wird die Substanz rasch aufgelöst; durch gelindes Erhitzen mit ganz verdünnter Schwefelsäure kann unverbundenes Aluminium entfernt werden. Chlor greift in der Hitze unter Feuererscheinung an.

Titansiliciumaluminium erhielt Lévy durch Schmelzen von 10 Teilen TiO_2, 35 Teilen Al, 35 Teilen NaCl—KCl im Porzellantiegel, der sich in einem Perrotofen befand. Stahlgraue, sehr brüchige Lamellen vom spez. Gewicht 3,11. Der Körper ist unlöslich in Wasser, wird durch Salpetersäure schwer, durch Salzsäure und Schwefelsäure leichter angegriffen. Vielleicht ein isomorphes Gemisch von einem Titanaluminium, $TiAl_4$, mit einem Siliciumaluminium, $SiAl_4$ (Lévy).

Die Eigenschaften der Titanaluminide sind recht verschieden von denen der Komponenten. Man wird sie daher als Verbindungen betrachten müssen. Welche Rolle das Titan darin in polarer Beziehung spielt, ist nicht bekannt.

Titansilicid. Lévy stellte durch Einwirkung von Titantetrachlorid auf amorphes Silicium bei Rotglut Kristalle der Zusammensetzung Ti_2Si dar.

Moissan erwähnt ein Titansilicid, das er durch Reduktion von Titandioxyd mit Silicium im elektrischen Ofen erhielt.

Genauer untersucht ist nur die Verbindung $TiSi_2$, die von Hönigschmidt[234]) nach dem aluminothermischen Verfahren aus einem Gemenge von 180 g Quarzsand, 250 g Schwefel, 45 g Titankaliumfluorid und 200 g Aluminium gewonnen wurde. Die eisengrauen, flachen, tetragonalen, gewöhnlich gitterförmig gruppierten Kristalle kommen zum Vorschein, wenn man das überschüssige Aluminium durch Salzsäure, das Silicium durch Kalilauge entfernt. Spezifisches Gewicht 4,02 bei 22°, Härte 4—5. Sauerstoff und Luft oxydieren langsam, Chlor wirkt unterhalb der Rotglut ein. 10proz. Kalilauge greift langsam an. Säuren, abgesehen von Fluorwasserstoffsäure, sind ohne Einwirkung, ebenso schmelzendes Kaliumbisulfat.

Titanphosphid. Phosphor- und titanhaltige Produkte, die vermutlich unrein, erhielten Chenevix[286]) sowie Wöhler und Easter[235]) bei der Zersetzung von Additionsverbindungen des Tetrachlorids mit Phosphorwasserstoff und bei der Reduktion der Phosphortitansäure mit Kohle. In anscheinend reinerer Form erhielt Gewecke[287]) ein Titanphosphid auf dem ersteren Wege, durch Erwärmen der gelben Verbindung, die entsteht, wenn man $TiCl_4$ in einem Phosphorwasserstoffstrom destilliert. Die dabei gebildete metallisch aussehende, dunkle, harte und spröde Masse ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, verbrennt beim Erhitzen. Ebenso verhält sie sich in Chlor. Das Phosphid leitet den elektrischen Strom, besitzt die Dichte

$d_4^{25} = 3{,}95$ und ist unlöslich in verdünnten und konzentrierten Säuren und Alkalien. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel TiP; doch ist sie nicht ganz gleichmäßig; vielmehr ist die Substanz vielleicht mit etwas Titan oder Titanoxyden verunreinigt.

Titanborid. Durch Erhitzen von elementarem Titan mit Bor im elektrischen Ofen erhält man nach Moissan[282]) eine geschmolzene bzw. kristallinische Verbindung, die ebenso hart ist wie Diamant.

Titancarbid wurde zuerst in unreinem Zustande von Shimer[236]) erhalten, als er titanhaltiges Gußeisen in Salzsäure löste. Es blieb hierbei neben Graphit im unlöslichen Rückstand. Moissan[17]) hat es im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. bei 70 Volt Spannung aus einem Gemisch von 160 Teilen Titansäure und 70 Teilen Kohlenstoff dargestellt. Das Carbid, TiC, besitzt das spezifische Gewicht 4,25 und unterscheidet sich von dem elementaren Titan, dem es sonst sehr ähnlich ist, dadurch, daß es sich in Salzsäure nicht löst und Wasser bei 700° nicht zersetzt. In Salpetersäure ist es löslich, in siedenden Laugen unlöslich. Als Verbindung ist es auch dadurch charakterisiert, daß der Kohlenstoff, der sich über das Verhältnis TiC hinaus in der Schmelze löst, beim Erkalten als Graphit auskristallisiert.

Titanamid, $Ti(NH_2)_4$ (?), erhält man nach Blix und Wirbelauer[237]) und Stähler[22]) durch Extraktion von Titanchloridammoniak mit flüssigem Ammoniak. Dunkelgelbe Substanz, die mit Wasser äußerst heftig reagiert. Nach Ruff und Eisner[265]) entstehen dabei nur chlorhaltige Produkte (vgl. unter „Titanstickstoffhalogenide“, S. 443).

Kohlenstoffstickstofftitan entsteht immer da, wo bei Titanreduktionen außer Stickstoff noch Kohlenstoff anwesend ist. Es bildet sich daher in den Hochöfen, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden. Die „Hochofenwürfel“ wurden, wie das Nitrid, zuerst als elementares Titan angesehen (Wollaston[239])) und erst von Wöhler in ihrer Zusammensetzung erkannt.

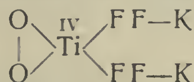
Zur künstlichen Darstellung kann man Ferrocyankalium mit Titansäure im verschlossenen Tiegel schmelzen und das beigemengte Eisen und Cyankalium durch sukzessive Behandlung mit Wasser und Salzsäure entfernen (Wöhler) oder man läßt Titantetrachloriddampf auf geschmolzenes KCN wirken (Wöhler und Deville[283]). Auch durch Einwirkung von Cyangas auf normales Nitrid kann man die Synthese, wenn auch unvollständig, ausführen. Über vergebliche Versuche s. Schneider[47]).

Kohlenstoffstickstofftitan bildet kupferrote, glänzende Würfel, zuweilen Oktaeder von großer Härte. Das spezifische Gewicht ist nach Wollaston 5,28; nach den Angaben von Hogg[240]) kann es zwischen 4,1 und 5,1 variieren. Siedende Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung, ein Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure bringt den Körper leicht in Lösung. Beim Erhitzen im Chlorstrom bildet sich Titantetrachlorid-Chlorcyan (Wöhler). Glühen in Wasserdampf führt unter Entwicklung von Wasserstoff, Ammoniak und Blausäure zu TiO_2 (Regnault). Metalloxyde werden beim Glühen stark reduziert. Nach Patentangaben (Bad. Anilin- u. Sodafabrik[260])) läßt sich aus Kohlenstoffstickstofftitan (und aus Titannitriden) durch Behandlung mit Oxydationsmitteln bei gelinder Temperatur in technisch verwertbarer Weise Ammoniak bzw. Stickoxyde erhalten. Als Verfahren kommen z. B. in Betracht: Behandlung mit siedender konzentrierter Schwefelsäure,

Schmelzen mit Kaliumbisulfat bei 300—400°, Erhitzen mit Natriumbisulfatlösung unter Druck bei 350—400°, Behandlung mit Natronlauge unter Druck bei etwa 180° in Gegenwart oxydierender Metalloxyde, Erwärmen mit Ferrisulfatlösung auf dem Wasserbade, Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Ferrosulfatlösung und Luft unter Druck bei 100—140°, elektrolytische Oxydation des in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Chromsulfat, Ferrosulfat suspendierten Körpers.

Die Natur des Kohlenstoffstickstofftitans steht noch nicht fest; namentlich ist noch nicht erwiesen, ob der gewöhnlich gebrauchte Name „Cyanstickstofftitan" Berechtigung besitzt, d. h. ob wirkliche Beziehungen zu Cyanverbindungen vorliegen oder ob die Substanzen Gemische von Nitriden und Carbiden sind (Joly[284]). Wie weit die Substanz davon entfernt ist, eine einheitliche Verbindung zu sein, zeigt der von 60—80 Proz. (Hogg) schwankende Titangehalt. Der charakteristische Unterschied gegenüber den Nitriden ist die Bildung von Titantetrachlorid-Cyanchlorid, die bei den Nitriden auch dann nicht eintritt, wenn man sie aufs innigste mit Kohle mischt (Wöhler). Nach Zinken[241]) und Wöhler soll der Stoff bei sehr hoher Temperatur etwas flüchtig sein.

Anmerkung. Da nach dem Gesetz von Mendelejew, wonach die Verbindungsformen der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind, dem Titan keine höhere positive oder negative Valenz zukommen soll als vier, so ist es unwahrscheinlich, daß das Titan in der Pertitansäure und ihren Derivaten sechswertig ist, zumal es sich hier ganz entschieden um Verbindungen des Hydroperoxyd-Typus handelt. Piccini nimmt in ihnen teilweise einwertigen Sauerstoff an oder, wie man auch sagen kann, zweiwertige $(O_2)^{II}$-Gruppen, wie im H_2O_2, aus welchem diese Verbindungen ja entstehen. Die Konstitution der Pertitansäure kann man sich wasserfrei als $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \!> Ti^{IV}{=}O$ oder, als Hydrat, wie folgt vorstellen: $\begin{matrix} HO{-}\overset{IV}{Ti}{-}OOH \\ HO{-}{-}OH \end{matrix}$, ohne darin sechswertiges Titan annehmen zu müssen, die Fluoride z. B.:



also sämtlich als wahre Superoxydverbindungen. (Redaktion.)

Literatur.

1) Gregor, Crell. Ann. **1791**, [1], 40 u. 103.

2) Klaproth, Beiträge **1**, 233, 245; **2**, 222, 226; **4**, 153.

3) Lampadius, Sammlg. prakt. chem. Abhandl. **2**, 113; Crell. Ann. **1796**, [1], [259.

4) Lowitz, Crell. Ann. **1799**, [1], 183.

5) Vauquelin, Journ. des Mines **15**, 20; Ann. Gehls. **5**, 464; J. Phys. **66**, 345.

6) Rose, Gilb. Ann. **73**, 67 u. 129; Pogg. Ann. **3**, 163; **12**, 492; **15**, 145; **16**, 57; **24**, 141; **42**, 527.

7) Wöhler, Lieb. Ann. **73**, 34; **74**, 212; Jahresber. **1849**, 266.

8) Berzelius, Ann. Phys. **4**, 3, 1825.

9) Liebig, Ann. Phys. **21**, 159, 1831.

10) Berthier, s. Gmelin-Kraut, Handb. 1897, II, 2, 2.

11) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **20**, 385; Jahresber. 1847/48, 402.

12) Merz, Journ. prakt. Chem. **99**, 157. „Über das Titan", Zürich 1864.

13) Kern, Chem. News **33**, 57; Jahresber. **1876**, 259.

14) Lévy, Compt. rend. **110**, 1368, 1890; Ann. chim. phys. [6] **25**, 433, 1892.

15) Nilson und Pettersson, Ztschr. physik. Chem. **1**, 28, 1887.

16) Winkler, Ber. **23**, 2661, 1890.

17) Moissan, Ber. **28**, Ref. 813; Compt. rend. **120**, 290, 1895.

18) Ebelmen, Journ. prakt. Chem. **42**, 70; Lieb. Ann. **64**, 269.

19) v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **234**, 257; **237**, 201, 1886/87.

20) König und v. d. Pfordten, Ber. **22**, 1485, 1889.

21) Piccini, Gazz. chim. it. **25**, 542; Chem. Centralbl. **1896**, I, 470; Ztschr. anorg. Chem. **17**, 354; Chem. Centralbl. **1898**, II, 536.

22) Stähler, Ber. **37**, 4405; **38**, 2619, 1904/05.

23) Weller, Ber. **15**, 2592, 1882.

24) Piccini, Gazz. ch. it. **12**, 151; **13**, 57; **17**, 479; Jahresber. **1882**, 350; **1883**, 405; **1887**, 550; A. A. L. **1885**, 47, 82 u. 682; Jahresber. **1885**, 359, 548, 549; Ber. **21**, 1391, 1888.

25) Classen, Ber. **21**, 370, 1888.

26) Melikoff und Pissarjewsky, Ber. **31**, 678, 953, 1898. Ztschr. anorg. Chem. **18**, 59, 1898.

27) Vogt, Ber. V. Intern. Chem. Kongr., Berlin 1903.

28) Dunnington, Chem. News **65**, 65, 1892, **76**, 221, 1897.

29) Wait, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 402, 1896.

30) Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 1099, 1899.

31) Rees, Phil. Mag. **5**, 398; **6**, 201; Marchand, Journ. prakt. Chem. **16**, 372, 1839.

32) Lippmann, Ber. **30**, 3037, 1897.

33) Jorissen, Bull. Ac. roy. Belg. 1903, 902; Chem. Centralbl. **1904**, I, 55.

34) Cornu, Compt. rend. **86**, 101, 983, 1878.

35) Lockyer und Baxandall, Proc. R. Soc. **74**, 255; Chem. Centralbl. **1905**, [I, 73.

36) Deslandres, Compt. rend. **141**, 409, 1905.

37) Fowler, Proc. R. Soc. **73**, 219; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1326.

38) Berthier, Lieb. Ann. **5**, 246, 1833.

39) Delffs, Jahresber. **1857**, 174.

40) Streit und Franz, Journ. prakt. Chem. **108**, 65, 75, 1869.

41) Wöhler, Lieb. Ann. **74**, 212, 1850.

42) Mosander, Pogg. Ann. **19**, 211, 1830.

43) Hermann, Journ. prakt. Chem. **38**, 92, 1846.
44) Weber, Berl. Ak. Ber. **1863**, 358; Journ. prakt. Chem. **90**, 212, 1863; Pogg. Ann. **132**, 452, 1867.
45) Rossi, Naughton u. Edmonds D. R. P. 126091, Kl. 18a.
46) Erban, Chem.-Ztg. **30**, 145, 1906.
47) Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **8**, 81, 1895.
48) Wöhler und Deville, Lieb. Ann. **103**, 230, 1857.
49) Wehrlin und Giraud, Compt. rend. **85**, 288, 1877.
50) Deville, Compt. rend. **40**, 1034, 1855.
51) Robinson und Hutchins, Amer. Chem. Journ. **6**, 74, 1884/85.
52) Stavenhagen und Schuchard, Ber. **35**, 909, 1902.
53) Sternberg und Deutsch, Chem. Centralbl. **1893**, II, 640.
54) Iunot, Inst. **1853**, 97; Jahresber. **1853**, 336.
55) Borchers und Huppertz, D. R. P. 150557; Kl. 40c.
56) Polis, Chem.-Ztg. **14**, 1003, 1890.
57) K. B. Hofmann, Ber. **26**, 1025, 1893.
58) Verdet, Ann. Chim. Phys. (3) **52**, 156, 1858.
59) Glatzel, Ber. **9**, 1829, 1876.
60) Mazzuchelli und Barbero, Atti Acc. Linc. (5) **15**, II, 35, 109, 1096.
61) Barnes, Journ. Chem. Soc. **4**, 310; Jahresber. **1885**, 2215.
62) Dreher, Jahresber. f. Techn. **48**, 607; zahlreiche Patente.
63) Knecht, Ber. **36**, 166, 1903; Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 434.
64) Erban, Chem.-Ztg. **30**, 145, 1906.
65) D. R. P. 168273, Kl. 12 o.
66) Knecht und Hibbert, Ber. **37**, 1549, 1904; **38**, 3318, 1905; **40**, 3819, 1907.
67) Stähler, Ber. **37**, 4732, 1904.
68) Rhead, Proc. Chem. Soc. **22**, 244, 1873/4.
69) Elsner, Dingl. pol. Journ. **105**, 130, 1847.
70) Gentele, Dingl. pol. Journ. **153**, 238, 1859.
71) Escales, D. R. P. 145820.
72) Bauer, Stahl und Eisen, **24**, 1058, 1904.
73) Rossi, Österr. Ztschr. Berg- u. Hütt. **51**, 183, 204, 220.
74) Kersten, D. R. P. 162607, Kl. 32b.
75) Hopkins, D. R. P. 161559, Kl. 40a.
76) Brühl, D. R. P. 148951, Kl. 40a.
77) D. R. P. 154485, Kl. 40b.
78) Mushet, Dingl. polit. Journ. **164**, 74, 1862.
78a) Bahlsen, Stahl und Eisen **22**, 326, 1902.
79) Fuchs, Ann. Chem. **46**, 319, 1843.
80) Pisani, Compt. rend. **59**, 298, 1864.
81) Rammelsberg, Ztschr. anal. Chem. **13**, 453, 1874.
81a) Marignac, Ztschr. anal. Chem. **7**, 113, 1868.
82) Truchot, Rév. gén. chim. pure et appl. **8**, 173.
83) Wells und Mitchell, Amer. Chem. Journ. **17**, 878, 1895.
84) Gallo, Atti Acc. Linc. [5] **16**, I, 325, 1907; Gazz. chim. ital. **38**, I, 658, 1908.
85) Wiegand, Ztschr. anal. **21**, 510, 1882.
86) Dunnington, Amer. Chem. Journ. **13**, 210, 1891.
87) Brakes, Chem. Soc. Journ. **20**, 23, 1867.
88) Faber, Chem.-Ztg. **31**, 263, 1907.
89) Walton, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 481, 1907.
90) Hillebrand, Amer. Chem. Journ. **17**, 718, 1895.
91) Ledebour, Chem.-Ztg. **9**, 483, 1885.
92) Baskerville, Chem. Soc. Journ. **19**, 419, 1866.
93) Bogardus, Amer. Journ. sci. (Sill.) [3] **8**, 334, 1874.
94) Burmann, Stahl und Eisen **24**, 302, 1904.
95) Holland, Chem. News **58**, 27, 1888.
96) Riley, Journ. prakt. Chem. **79**, 63; Chem. Soc. Journ. **15**, 311, 1862; [2] **1**, 391, [1863.
97) Drown, Jahresber. **1881**, 1177.
98) Waterhouse, Chem. News **85**, 198, 1902.

99) Pellat-Fribourg, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1193.
100) Knop, Jahrb. Min. **1877**, 408.
101) König, Jahrb. Min. **1877**, 944.
102) Rocholl, Chem. News **41**, 234, 1880.
103) Noyes, Chem. Centralbl. **1891**, I, 812.
104) Jones, Chem. News **65**, 8, 1892.
105) Scheerer, Lieb. Ann. **112**, 178, 1859; Journ. prakt. Chem. **78**, 314, 1859.
106) Forbes, Journ. prakt. Chem. **104**, 61; Ztschr. anal. Chem. **9**, 387, 1870.
107) Roussel, Compt. rend. **77**, 1102, 1873.
108) Bettel, Chem. News **28**, 93, 1873.
109) Turner, Chem. News **56**, 49, 244, 1887.
110) Morgan, Chem. News **56**, 221, 1887.
111) Drown und Shimer, Jahresber. **1880**, 1169; **1882**, 1291.
112) Jennings, Jahresber. **1888**, 2547.
113) Whitehowse, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 738, 1907.
114) Herrmann, Journ. prakt. Chem. **99**, 288, 1866.
115) Lévy, Compt. rend. **105**, 754, 1887.
116) König, Ztschr. anal. Chem. **19**, 62, 1880.
117) Bailey, Lieb. Ann. **232**, 352, 1885.
118) Dittrich und Pohl, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 236, 1904.
119) Marignac, Ztschr. anal. Chem. **7**, 106, 1868.
120) Knop, Jahrb. Min. **1877**, 647.
121) Demarçay, Compt. rend. **100**, 740, 1885; **104**, 111, 1887.
122) Osborne, Amer. Journ. sci. (Sill.) [3] **30**, 329; Jahresber. **1885**, 1930.
123) Stromeyer, Lieb. Ann. **113**, 127, 1860.
124) Magri und Ercolini, Atti Acc. Linc. [5] **16**, I, 331, 1907.
125) Gooch und Newton, Amer. Journ. sci. (Sill.) [4] 23, 365, 1907.
126) Wdowiszewski, Stahl und Eisen, **27**, 781, 1907.
127) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1874**, 490.
128) Piccini und Marino, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 55, 1902.
129) Friedel und Guérin, Compt. rend. **81**, 889, 1875; **82**, 509, 972, 1876.
130) Manchot und Richter, Ber. **39**, 320, 488, 1906.
131) Haber, Ztschr. Elektr. **7**, 441, 1900/01.
132) Manchot und Wilhelms, Ann. Chem. **325**, 105, 1902.
133) Großmann, Chem.-Ztg. **30**, 907, 1906.
134) Hautefeuille, Compt. rend. **57**, 151, 1863; **59**, 189, 1864; **64**, 704, 1867.
135) Emich, Ber. **28**, 1585, 1895.
136) Polidori, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 306, 1899.
137) Thorpe, Chem. News **48**, 251, 1883, Chem. Soc. Journ. **47**, 108, 491.
138) v. d. Pfordten, Ber. **17**, 727, 1884.
139) Piccini, Gaz. chim. it. **25**, 542; Chem. Centralbl. 1896, I, 470; Ztschr. anorg. Chem. **17**, 354, 1898.
140) Spence und Sons, Chem. Centralbl. **1904**, I, 846.
141) Unverdorben, Pogg. Ann. **7**, 320, 1826.
142) Marignac, Ann. min. [5], 15, 258, 1859; Ann. chim. phys. [3] **60**, 257, 1860.
143) Emich, Monatsh. Chem. **25**, 907, 1904.
144) Ruff und Ipsen, Ber. **36**, 1777, 1903.
145) Ruff und Plato, Ber. **37**, 673, 1904.
146) Kowalewski, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 189, 1900.
147) Thomsen, Pogg. Ann. **139**, 212, 1870.
148) Stolba, Listy. Chem. **7**, 86, 1882; Jahresber. **1883**, 1561.
149) Engelskirchen, Diss. Techn. Hochsch. Berlin, 1903.
150) Weber, Journ. prakt. Chem. **90**, 212, 1864.
151) George, Pogg. Ann. **3**, 171, 1825.
152) Vigouroux und Arrivant, Bull. soc. chim. [4] **1**, 19, 1907.
153) Dumas, Pogg. Ann. **7**, 532, 1826; **9**, 436, 1827; Ann. chim. phys. [2] **33**, 388.
154) Pierre, Ann. chim. phys. [3] **20**, 21; Lieb. Ann. **64**, 168, 1848.
155) Ellis, Chem. News **95**, 122, 1907.
156) Watts und Bell, Chem. Soc. Journ. **33**, 442, 1878.

157) L. Meyer und Wilkens, Ber. **20**, 681, 1887.
158) Renz, Ber. **39**, 249, 1906.
159) Thorpe, Proc. R. Soc. **24**, 283, 1876; Chem. Soc. Journ. **37**, 141, 1880.
160) Regnault, Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
161) Matthews, Journ. phys. Chem. **9**, 641, 1905.
162) Becquerel, Compt. rend. **85**, 1227, 1877; Ann. chim. phys. [5] **12**, 1877.
163) Gladstone, Chem. Soc. Journ. **59**, 299, 1891.
164) Guldberg, Ann. Phys. Beibl. **7**, 350, 1883.
165) Robinson und Hutchins, Amer. Chem. Journ. **6**, 74; Jahresber. **1884**, 438.
166) Hautefeuille, Compt. rend. **64**, 704, 1867.
167) Demoly, Compt. chim. **1849**, 325; Jahresber. **1849**, 271.
168) Rosenheim und Schütte, Ztschr. anorg. Chem. **26**, 239, 1901.
169) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **73**, 563, 1871.
170) Persoz, Ann. chim. phys. **46**, 315, 1856.
171) Tüttschew, Lieb. Ann. **141**, 111, 1867.
172) Wehrlin und Giraud, Compt. rend. **85**, 288, 1877.
173) Bertrand, Bull. soc. chim. [2] **33**, 252, 403, 565, 1880.
174) Hampe, Lieb. Ann. **126**, 47, 1865.
175) Clausnitzer, Ber. **11**, 2011, 1878.
176) Bedson, Lieb. Ann. **180**, 235, 1876.
177) Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. (2) **14**, 98, 1870.
178) Demarçay, Compt. rend. **80**, 51, 1875.
179) Cahours, Ann. Chim. Phys. (3) **62**, 257, 1861.
180) Schumann, Ber. **21**, 1079, 1888.
181) Paternò und Peratoner, Ber. **22**, 467, 1889.
182) Henke, Lieb. Ann. **106**, 280, 1858.
183) Kling, Bull. soc. chim. [3] **19**, 190, 1898.
184) Blondel, Bull. soc. chim. [3] **22**, 262, 1899.
185) Rosenheim, Löwenstein und Singer, Ber. **36**, 1833, 1903.
186) Rosenheim und Schnabel, Ber. **38**, 2777, 1905.
187) A. Cohn, Diss. Berlin, 1905.
188) Dilthey, Lieb. Ann. **344**, 300, 1906.
189) Ruff, Ber. **37**, 4513, 1904.
190) Duppa, Journ. prakt. Chem. **13**, 458; **16**, 345.
191) Rosenheim und Cohn, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 167, 1901.
192) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **16**, 621, 1895; **20**, 516, 1896.
193) Traube, Jahrb. Min. Beilgbd. **10**, 470, 1896.
194) Wunder, Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 206, 1870.
195) Deville und Caron, Lieb. Ann. **108**, 55; Journ. prakt. Chem. **74**, 157.
196) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **33**, 34; Compt. rend. **32**, 710, 1851.
197) Daubrée, Compt. rend. **29**, 227, 1849; **30**, 383, 1850; **39**, 153, 1854.
198) Hautefeuille, Ann. chim. phys. [4] **4**, 129, 1863.
199) Deville, Compt. rend. **53**, 161, 1861.
200) Schüller und Wartha, Ber. **8**, 1016, 1875.
201) Königsberger, Ztschr. Kryst. **36**, 622, 1902.
202) Cusack, Ztschr. Kryst. **31**, 284, 1899.
203) Tammann, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 370, 1904.
204) Knop, Lieb. Ann. **123**, 351, 1862.
205) Wagener, Ber. **21**, 960, 1888.
206) Carnelley und Walker, Chem. Soc. Journ. **59**, 81, 1888.
207) Berzelius, Lehrbuch.
208) Smith, Ztschr. anorg. Chem. **37**, 332, 1903.
209) Scheerer, Lieb. Ann. **116**, 129, 1860.
210) Mallard, Ann. chim. phys. [4] **28**, 250, 1873.
211) Cormimboeuf, Compt. rend. **115**, 823, 1892.
212) Bourgeois, Compt. rend. **103**, 141, 1886.
213) Baumhauer, Ztschr. Kryst. **4**, 187, 1880.
214) Bruhns, Jahrb. Min. **1889**, II, 62.
215) Wöhler und Liebig, Ann. Phys. **21**, 578.

216) Hesse, Jahrb. **1856**, 839.
217) Sustschinski, Ztschr. Kryst. **38**, 264, 1903.
218) Warren, Pogg. Ann. **102**, 449, 1857.
219) Weinland und Kühl, Ztschr. anorg. Chem. **54**, 253, 1907.
220) Ouvrard, Compt. rend. **111**, 177, 1890.
221) Wunder, Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 347, 1871.
222) Péchard, Compt. rend. **116**, 1513, 1893.
223) Großmann, Ber. **38**, 1718, 1905.
224) Henderson, Orr und Whitehead, Chem. Soc. Journ. **75**, 542, 1899.
225) Berg, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 328, 1897.
226) Lecarme-Klein, Bull. soc. chim. [2] **36**, 17, 1881.
227) Schönn, Dingl. polit. Journ. **210**, 317, 1873.
228) Richarz und Lonnes, Ztschr. phys. Chem. **20**, 145, 1896.
229) Haber und Grinberg, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 37, 1898.
230) Faber, Ztschr. anal. Chem. **46**, 277, 1907.
231) Buckton, Chem. Soc. Journ. [2] **1**, 17, 1863.
232) Michel und Wöhler, Ann. Chem. **115**, 105, 1860.
233) Moissan, Compt. rend. **122**, 1302, 1896.
234) Hönigschmidt, Compt. rend. **143**, 224, 1906.
235) Gmelin-Kraut, Handbuch, II, 2, 15.
236) Shimer, Chem. News **55**, 156, 1887.
237) Blix und Wirbelauer, Ber. **36**, 4228, 1903.
238) Tessié du Motay, Ber. **5**, 742, 1872.
239) Wollaston, Gilb. Ann. **75**, 220.
240) Hogg, Chem. News **68**, 163, 1893.
241) Zinken, Pogg. Ann. **3**, 175, 1825.
242) O. und A. Dony, Bull. Soc. chim. Belg. **22**, 224; Chem. Centralbl. **1908**, II, 569.
243) Friedel und Guérin, Bull. soc. chim. (2) **23**, 289, 1875; Compt. rend. **82**, 569, 1876.
244) Moissan, Compt. rend. **142**, 673, 1906.
245) Goldschmidt, Ann. **301**, 19, 1898.
246) Becquerel, Chem. Centralbl. **1832**, 528.
247) L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler, Ztschr. phys. Chem. **62**, 641, 1908.
248) Consens, Chem. News **92**, 203, 215, 1905.
249) G. Rose, Berl. Akad. Ber. **1867**, 129, 450.
250) Lüdeking, Ann. **247**, 122, 1888.
251) Sollas, Proc. Roy. Soc. **80** A, 267; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1736.
252) Weber, Ztschr. analyt. Chem. **40**, 799, 1901.
253) Thorpe, Chem. News **51**, 260; Chem. Centralbl. **1885**, 503.
254) Petersen, Journ. prakt. Chem. (2) **40**, 44, 1889.
255) Königsberger und Schilling, Physik. Ztschr. **9**, 347, 1908.
256) Königsberger, Centralbl. Min. Geol. **1908**, 565, 597.
257) Groth, Tabellar. Übersicht d. Miner., 4. Aufl., 1898, S. 45.
258) Branns, Jahrb. Miner. **1892**, II, 237.
259) Henderson und Galletly, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 387; Chem. Centralbl. **1908**, II, 15.
260) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 202568, 203748, 204204.
261) Marchetti, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 66, 1895.
262) Baker, Journ. Chem. Soc. **35**, 763, 1879.
263) Piccini, Ber. **21**, Ref. 224, 1888; **24**, Ref. 186, 1891.
264) Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) **34**, 631, 1880.
265) Ruff und Eisner, Ber. **38**, 742, 1905; **41**, 2250, 1908.
266) Haase, Ber. **26**, 1053, 1893.
267) Ellis, Chem. News **95**, 241, 1907.
268) Cormimboeuf, Compt. rend. **115**, 823, 1892.
269) Hautefeuille und Perrey, Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 419, 1890.
270) Michel, Compt. rend. **114**, 1020, 1892.
271) Bell, Chem. News **23**, 267, 1871.
272) Goebel, Journ. prakt. Chem. **6**, 387, 1835.

273) Groth, Tabellar. Übers. d. Miner., 4. Aufl., 1898, S. 113.
274) Mills und Wilson, Journ. Chem. Soc. **33**, 360; Chem. Centralbl. **1878**, 627.
275) F. M. Spence, D. D. Spence und H. Spence, D. R. P. 123860; Chem. Centralbl. **1901**, II, 746.
276) Reichard, Ber. **27**, 1026, 1894.
277) L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler, Ber. **41**, 703, 1908.
278) Mazzuchelli, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1394 und 1484.
279) Michaelis, Ann. **314**, 277, 1901.
280) Mendelejeff, Ann. Suppl. **8**, 152, 1872.
281) Manchot und Richter, Ann. **357**, 140, 1907.
282) Moissan, Compt. rend. **120**, 290, 1895.
283) Wöhler und Deville, Nachr. Ges. Wiss. Gött. **1857**, 237; Chem. Centralbl. **1857**, 274.
284) Joly, Compt. rend. **82**, 1195; Jahresber. **1876**, 280.
285) Miolati und Rossi, Atti dei Linc. (5) **5**, II, 189, 1896.
286) Chenevix, Gmelin-Kraut, Handbuch II, 2, 15, 1897.
287) Gewecke, Ann. **361**, 79, 1908.
288) Defacqz und Copaux, Bull. Soc. chim. (4) **3**, 899, 1908; Compt. rend. **147**, 65; Chem. Cbl. **1908**, II, 673.
289) Nordmeyer und Bernouilli, Ber. Dtsch. phys. Ges. **5**, 175, 1907.
290) Regnault, Mém. Acad. des Scienc., Paris **1862**, 201.
291) Huppertz, Metallurgie **1904**, 362, 382, 404, 458, 491.
292) Neumann, Stahl u. Eisen **28**, 356; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1501.
293) Dittrich und Frend, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 337, 344, 346, 348.
294) Fenton, Proc. Chem. Soc. **24**, 133; Chem. Centralbl. **1908**, II, 497.
295) Jatar, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 133; Chem. Centralbl. **1908**, II, 727.
296) Steiger, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 219, 1908.
297) Feise, Stahl u. Eisen **28**, 697; Chem. Centralbl. **1908**, II, 107.
298) Reichard, Chem.-Ztg. **27**, 1, 1903; **28**, 16, 1904.
299) Giles, Chem. News **96**, 1; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1056.
300) Hinrichsen, Chem.-Ztg. **31**, 738, 1907.
301) Newton, Ztschr. anorg. Chem. **57**, 278, 1908.
302) Diethelm und Förster, Ztschr. physik. Chem. **62**, 129, 1908.
303) Diethelm, Inaug.-Diss. Zürich 1908.
304) Goßner, Ber. **40**, 2372, 1907.
305) Bourion, Compt. rend. **145**, 62, 1907.
306) Wölbling, Ztschr. anorg. Chem. **57**, 281, 1907.
307) Ditte, Compt. rend. **104**, 172, 1887.

Über kolloide Titanverbindungen s. am Ende dieses Bandes.

Germanium. Ge.

Atomgewicht des Germaniums, Ge = 72,4 (O = 16, Ag = 107,883).

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Clemens Winkler das Germanium 1886 entdeckt hatte, erkannten sofort mehrere Kenner des periodischen Systems, darunter Mendelejew und Lothar Meyer, daß es mit dem „Ekasilicium" identisch ist, dessen Existenz und Eigenschaften von Mendelejew 1871 vorhergesagt worden sind. Winkler selbst hielt es anfangs für ein Element der Arsen-Antimongruppe, aber durch ein eingehendes Studium des Elements und seiner Verbindungen kam er bald zu der Überzeugung, daß er in der Tat das „Ekasilicium" in den Händen habe. Durch die von Nilson und Pettersson ausgeführte Bestimmung der spezifischen Wärme des Germaniums und der Dampfdichte der Germaniumhalogenverbindungen und auch durch das Studium des Spektrums von Lecoq de Boisbaudran wurde unzweifelhaft dargetan, daß dem Germanium ein Atomgewicht von der Größenordnung Ge = 72 zukommt, wie es das periodische Gesetz von Mendelejew erfordert.

Das Germanium bildet, soweit bekannt, Verbindungen, welche den Formen GeX_2 und GeX_4 entsprechen, oder es ist positiv zwei- und vierwertig. Sein Atomgewicht 72 steht im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 72 stellt die kleinste Menge Germanium vor, welche im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen Verbindungen wie des Chlorids, Bromids und Jodids sich vorfindet. Was das Verhalten der Verbindungen des Germaniums in Lösungen anbelangt, so ist dasselbe kaum studiert worden. Da das Tetrachlorid ein Chloranhydrid ist, so werden positive $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sehr unbeständig sein und in den wäßrigen Lösungen solcher Verbindungen wird Hydrolyse eintreten. Den Arseniden entsprechende Germanide, in denen es negative Valenz besitzt und die unzweifelhaft sehr interessanten Germaniumlegierungen sind kaum je erwähnt worden.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die spezifische Wärme des elementaren Germaniums zwischen 0—440° ergibt die Werte $a \cdot c = 5{,}33$ bis 5,58, die allerdings etwas kleiner sind, als der etwa 6 betragende „normale" Wert, die aber mit der molekularen Komplexität des spröden Germaniums zusammenhängen können. Übrigens ist die Atomwärme des ihm im periodischen System benachbarten Galliums auch nur $a \cdot c = 5{,}52$.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus, denn das Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6, ist isomorph mit dem Ammoniumfluosilicat, und unzweifelhaft würden sich bei eingehendem Studium der sehr seltenen Germaniumverbindungen weitere Beispiele von Isomorphismus des Germaniums mit seinen Atomanalogen konstatieren lassen.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Germaniums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 72 eines in der IV. Gruppe, 5. Reihe (IV—5) stehenden Elements, welche Eigenschaften mit denen des von Mendelejew theoretisch vorhergesehenen „Ekasiliciums" vollständig übereinstimmen.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Winkler[1]) 1886 bestimmte das Atomgewicht des von ihm entdeckten Elements. Zunächst versuchte er das Germanium durch Oxydationsmittel in das Oxyd zu überführen, aber diese Versuche gewährten keine Sicherheit, weil sich sehr leicht ein Teil des Elements der Oxydation entzog und ebenso zweifelhaft war das Ergebnis, wenn man reines Oxyd durch Wasserstoff zu reduzieren und das gebildete Wasser zur Wägung zu bringen suchte, wohl weil die Reduktion nicht immer vollständig eintrat. Auch die gewichtsanalytischen Bestimmungen des Chlors im Germaniumtetrachlorid oder des Schwefels im Sulfid ergaben kein konstantes Resultat, offenbar weil das Germanium gleich dem Zinn die Neigung hat, teilweise mit in die Niederschläge von Chlorsilber und schwefelsaurem Barium überzugehen, d. i. durch dieselben okkludiert zu werden. Alle diese hier nur kurz angedeuteten Mißerfolge führten endlich Winkler dazu, die Bestimmung auf maßanalytischem Wege, und zwar durch Titrierung des im Tetrachlorid enthaltenen Chlors nach Volhards Methode vorzunehmen.

Um die Grundlagen der von uns vorgenommenen Umrechnung der von Winkler gegebenen Werte auf die moderne Atomgewichtsbasis O = 16 und Ag = 107,883 klar zu machen, müssen wir auf das von Winkler zur Atomgewichtsbestimmung des Germaniums angewandte Verfahren etwas näher eingehen.

Die das frisch dargestellte, durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlorüberschuß befreite und mehrmals über Quecksilber und Phosphorsäureanhydrid (!) umdestillierte Germaniumtetrachlorid enthaltenden dünnen Glaskügelchen wurden nach dem Abspülen mit Schwefelammonium und dann mit Wasser, Alkohol und Äther zunächst gewogen und sodann unter einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zertrümmert, die Flüssigkeit nach erfolgter Umsetzung bis zur vollständigen Lösung des anfänglich ausgeschiedenen Oxyds erwärmt und nach dem Wiedererkalten mit einem gemessenen, überschüssigen Volumen titrierter Silberlösung versetzt. Nach Ansäuerung mit Salpetersäure und Hinzufügung von Eisenalaunlösung titrierte man hierauf den Überschuß des Silbers durch sulfocyansaures Ammonium zurück. Die angewendeten Titerflüssigkeiten besaßen genau gleichen Wirkungswert, ihr Titer wurde mit Hilfe von Chlornatrium bestimmt, auf dessen Reindarstellung die größte Sorgfalt verwendet worden war. Auf diese Weise gelangte Winkler zu den folgenden Ergebnissen:

Angewendetes Chlorid	Gefundenes Chlor		Atomgewicht
			H = 1, O = 15,96!
g	g	Proz.	
0,1067	0,076112*)	66,177	72,31
0,1258	0,083212	66,146	72,41
0,2223	0,147136	66,188	72,27
0,2904	0,192190	66,182	72,29
	Mittel	66,173	72,32 ± 0,045 (mittl. Fehler).

*) Die Zahl 0,076112 ist unrichtig; richtig ist 0,070611 g, aber unsere Berechnung, die von dem Prozentgehalt an Chlor ausgeht, ist von diesem Druckfehler unabhängig.

Winkler selbst sagt, daß sich die Richtigkeit des so gefundenen Atomgewichts mit Rücksicht auf die angewendete Methode noch nicht unbedingt verbürgen läßt, aber es stimmt mit dem von Mendelejew für Ekasilicium berechneten so nahe überein, daß die Identität des Germaniums mit letzterem nicht zu bezweifeln ist.

Winkler ging bei seinen Untersuchungen von den zu seiner Zeit leider sehr gebräuchlichen, auf die heut aufgegebene Basis H = 1 und O = 15,96 bezogenen Atomgewichten aus und nahm Na = 22,995, Cl = 35,37 und Ag = 107,66 an. Die Quantität des Chlors im Germaniumchlorid wurde mit einer (sehr wahrscheinlich n/10-) Rhodanammoniumlösung und einer Silberlösung gemessen, welche letztere auf reines Chlornatrium gestellt wurde. Es entsprach also 1 l seiner n/10-Silberlösung 5,8365 g NaCl. Da sich aber die modernen Molekulargewichte bzw. Atomgewichte zueinander wie folgt verhalten: NaCl : Ag = 58,4554 : 107,883, so muß 1 l seiner Silberlösung 10,7716 g Ag enthalten haben. Nun fand aber Winkler mit Hilfe einer n/10-Silberlösung, deren 1 cm^3 0,003537 g Cl entsprach, 66,173 Proz. Chlor, d. i. der Einfachheit halber 0,66173 g Cl in 1 g $GeCl_4$. Er muß also für die letztere Menge 187,088 cm^3 seiner n/10-Ag-Lösung verbraucht haben, und diese enthielten 0,201524 g Ag.

Aus dem Verhältnis 4 Ag : $GeCl_4$ = 0,201524 : 1 folgt das auf Ag = 107,883 bezogene Molekulargewicht des $GeCl_4$ = 214,282 und mit Cl = 35,458 das Atomgewicht des Germaniums **Ge = 72,30.**
Nehmen wir aber an, daß die von Winkler angewandte Silberlösung nach seinen Normen streng dezinormal war, d. i. 10,766 g Ag im Liter enthielt, so enthielten 187,088 cm^3 davon 0,201419 g und das Verhältnis 4 Ag : $GeCl_4$ = 0,201419 : 1 führt zu dem anderen Werte für das Atomgewicht **Ge = 72,41.**

Da bei der von Winkler vorgenommenen Art der Fällung des Chlorsilbers dieses etwas Silber als Nitrat oder sogar als Germanat okkludiert haben mußte, so sollte Winkler eher zuviel als zuwenig Silber verbraucht haben. Aus diesen Gründen geben wir der mit dem geringeren Silberverbrauch erhaltenen Zahl den Vorzug, wobei nur ihr wahrscheinlicher Fehler Ge = 72,41 $\pm$ 0,045 beträgt und der obigen Differenz zwischen 72,41 und 72,30 entspricht im Mittel für eine einzelne der vier Bestimmungen eine Differenz an verbrauchtem Silber von 0,00002 g.

Als Atomgewicht des Germaniums nehmen wir bis auf weiteres, d. i. solange keine neue, genauere, mit größeren Mengen von Material ausgeführte Bestimmung desselben vorliegen wird, den Wert

Ge = 72,4 (III)

an, mit einer Unsicherheit, die in den Einheiten der ersten Dezimalstelle liegt.

Clarke berechnete 1897 Ge = 72,48 (Ag = 107,924); die internationale Atomgewichtskommission nahm in den Jahren 1899—1902 Ge = 72 an, seit 1903 setzt sie Ge = 72,5.

---

1) Winkler, Journ. prakt. Chemie, N. F. **34**, 177—229, 1886.

Brauner.

Germanium.

Vorkommen. Das Germanium findet sich als Sulfid mit Silbersulfid gemengt, hauptsächlich in den Mineralien Argyrodit und Canfieldit vor[15]. Beide enthalten ca. 6—7 Proz. Germanium. Nach Krüß[12] enthält auch Euxenit geringe Mengen Germanium. Ferner ist es im Franckeit (Sulfid von Pb, Sn, Sb) zu ca. 0,1 Proz., und im Samarskit (bis zu 1,5 Proz.), Tantalit, Fergusonit, Niobit und Gadolinit gefunden worden[16].

Der Argyrodit wurde zuerst von Weisbach im Jahre 1885 auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg i. S. als neues Mineral erkannt, doch war schon seit dem Jahre 1821 in der Freiberger Sammlung ein Stück unter dem Namen Plusinglanz aufbewahrt worden. Nach Kolbeck[25] wurde noch früher, bereits 1817, in Freiburg auf „Beschert Glück" Argyrodit gefunden und als „dunkles Rotgülden" aufbewahrt. Der Canfieldit stammt aus Bolivien und ist sehr selten. Da er in Oktaedern und Rhomboedern kristallisiert, während Argyrodit, nach den ersten Angaben von Weisbach — ebenso der Plusinglanz (Breithaupt) — dem monoklinen System angehören sollte, nahm man an, daß der Canfieldit eine tesserale Modifikation des Argyrodits sei, da beide dieselbe Zusammensetzung haben. Als jedoch Weisbach auch den Argyrodit als ins reguläre System gehörig erkannt hatte, ließ man den Namen Canfieldit fallen. Nach Winkler soll die Formel des Argyrodits $3Ag_2S \cdot GeS_2$ sein, während Penfield[15] und Kolbeck[25] die Formel $4Ag_2S \cdot GeS_2$ für wahrscheinlicher halten. Aus der folgenden Tabelle, welche die Zusammensetzung der Mineralien angibt, ist ersichtlich, daß Penfields Formel wohl vorzuziehen ist. In letzter Zeit haben Prior und Spencer einen Argyrodit aus Aullagas (Bolivien) beschrieben[18], in welchem Ge z. T. durch Sn vertreten wird. Die eigentliche Quelle des Germaniums ist immer noch der Argyrodit, doch ist dieses Mineral äußerst selten. Die anderen obengenannten Mineralien sind zwar weniger selten, enthalten aber so wenig Germanium, daß es sich nicht lohnt, es daraus zu gewinnen. Über die Geschichte des Argyrodits vgl. man die Abhandlung von Frenzel[24].

Tabelle der Zusammensetzung des Argyrodits.

	S	Ag	Ge	Hg	Sn	Sb	Fe	Zn	Unl.	Summe
I	17,04	76,05	6,55	—	—	—	0,13		0,29	100,06
II	17,07	76,33	6,57	—	—	—	—	—	—	99,97
III	17,13	74,72	6,93	0,31	—	—	0,66	0,22	—	99,97
IV	16,56	76,39	7,05	—	—	—	—	—	—	100,00
V	16,97	75,55	6,64	0,34	—	—	0,24		—	99,74
VI	16,83	76,48	6,69	—	—	—	—	—	—	100,00
VII	17,06	76,52	6,42	—	—	—	—	—	—	100,00
VIII	18,21	73,56	8,23	—	—	—	—	—	—	100,00
IX	16,45	74,20	4,99	—	3,36	Spur	—	—	—	99,68
X	17,50	75,28	6,18	—	—	0,36	0,33	—	—	99,65

Erklärung der Tabelle: I. Canfieldit, III. Argyrodit (Winkler). V. Argyrodit (Penfield). II, IV, VI nach Abzug der auf Fe, Zn usw. zurückzuführenden Verunreinigungen. VII. Theoretisch für $4Ag_2S \cdot GeS_2 = Ag_8GeS_6$. VIII. Theoretisch für $3Ag_2S \cdot GeS_2 = Ag_6GeS_5$. IX. Argyrodit von Prior und Spencer. X. „Dunkles Rotgülden" nach Kolbeck.

Geschichte der Entdeckung. Winkler[1]) fand bei mehrfach wiederholten Analysen des Argyrodits, daß stets ca. 6—7 Proz. fehlten. Dieser Fehlbetrag konnte nur durch das Vorhandensein eines neuen, der Analyse entgangenen Elements erklärt werden. Nach längerem Suchen gelang es dann im Jahre 1886 Winkler, das Germanium als neues Element zu isolieren, und nach seinen Eigenschaften erwies es sich bald als das von Mendelejeff vorhergesagte Element Ekasilicium, obgleich es der Entdecker zuerst für Ekaantimon hielt. Nach den neueren Auffassungen über das periodische System von Brauner[22]) ist es wahrscheinlich, daß ein Ekaantimon überhaupt nicht existiert. Die Entdeckung des Germaniums und die Festsetzung seiner Eigenschaften haben dem periodischen System eine glänzende Bestätigung gegeben.

Der Vergleich zwischen den Eigenschaften des Germaniums und denen des Ekasiliciums soll am Schluß dieses Artikels gegeben werden.

Element. Das Germanium hat eine vorwiegende Neigung als vierwertiges Element aufzutreten, doch liefert es auch wohldefinierte Verbindungen, in welchen es zweiwertig ist, wie z. B. $GeCl_2$, GeS. Die Feststellung der Valenz geschah durch die Dampfdichtebestimmung des Chlorids von Nilson und Pettersson[7]). Es ist dem Silicium völlig analog.

Darstellung. Nach Winkler[6]) verfährt man zur Darstellung am besten folgendermaßen:

„Ein Gemenge von 3 Teilen feingepulvertem Argyrodit, 6 Teilen KNO_3 und 3 Teilen K_2CO_3 verteilt man in kleine Papierpatronen und wirft diese, die jedesmalige schwache Verpuffung abwartend, eine nach der anderen in einen in Rotglut befindlichen, geräumigen hessischen Tiegel. Zuletzt erhitzt man einige Zeit zur hellen Rotglut und gießt dann die völlig flüssige Masse in ein angewärmtes, eisernes Gefäß aus." Nach dem Erkalten trennt man die Masse von dem metallischen Silber, kocht mit Wasser aus, und dampft die Lösung mit H_2SO_4 ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Der größte Teil des Germaniums setzt sich hierbei als Oxyd ab. Mittelst H_2S fällt man den Rest aus der Lösung, röstet das so erhaltene Sulfid und glüht schließlich unter Behandlung mit HNO_3. Das Oxyd fügt man dem ersterhaltenen zu, löst in Flußsäure auf und versetzt die konzentrierte Flüssigkeit mit KF. Es scheidet sich dann das Germanium als $2KF \cdot GeF_4 = K_2GeF_6$ aus, da diese Verbindung in Wasser fast unlöslich ist. Dieser Stoff wird dann mit KOH und S geschmolzen oder mit gelbem Schwefelammonium digeriert. Im ersteren Fall löst man die Schmelze in Wasser auf, im letzteren benutzt man die Lösung direkt, zersetzt sie durch H_2SO_4, wodurch Germanium als Sulfid wieder ausgefällt wird, und filtriert ab. Das Sulfid wird dann mit H_2SO_4 geröstet, schließlich unter Zusatz von Ammoniak zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, und das so erhaltene Oxyd reduziert.

Im kleinen reduziert man am besten durch Erhitzen im H_2-Strom, im größeren Maßstab mit Kohle. „Im letzterem Falle mengt man das Oxyd mit 15—20 Proz. Stärkemehl, erhitzt das Gemenge in einer Porzellanreibschale auf dem Wasserbade und befeuchtet es unter Drücken und Kneten mit wenig siedendem Wasser, bis ein plastischer Teig entstanden ist, der sich zwischen

den Fingern eben zu kleinen Kugeln formen läßt. Diese trocknet man in ganz gelinder Wärme, schichtet sie in einem Tiegel mit Holzkohlenpulver und setzt sie etwa eine Stunde lang voller Rotglühhitze aus. Man entfernt, nach dem Erkalten, die anhaftende Kohle mit Wasser, bringt das Germanium in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit gepulvertem Boraxglas und erhitzt im Gasofen zum Schmelzen. So erhält man einen einzigen Regulus von Germanium.“

Über die Prinzipien dieser Darstellungsmethode ist weiter nichts zu bemerken. Die sich abspielenden Reaktionen sind alle wohlbekannte und ziemlich einfache. Die Hauptsache bildet die Reindarstellung des Doppelfluorids, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Arsen, wenn vorhanden, verflüchtigt sich natürlich bei den Oxydationen als As_2O_3.

Für weitere Einzelheiten muß auf die beiden ausführlichen Abhandlungen von Winkler[3, 6]) verwiesen werden. Hier soll nur noch die erste Methode, nach der Germanium gewonnen wurde, kurz skizziert werden[3]).

Das gepulverte Mineral wird mit einem Gemenge von gleichen Teilen calcinierter Soda und Schwefelblume innig gemengt und zusammengeschmolzen, am besten in einem Graphittiegel. Die Schmelze wird mit Wasser aufgekocht; dabei bleibt Ge, nebst Sb und As, als Doppelsulfid in der Schwefelnatriumlösung gelöst. Durch sorgfältige Neutralisation mit Schwefelsäure werden Sb und As gefällt, während Ge noch in Lösung bleibt. Durch weiteren Zusatz von Säure, am besten HCl, im Überschuß läßt sich das Germanium fällen. Der noch in Lösung gebliebene Teil wird durch H_2S gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit einer wäßrigen H_2S-Lösung, zu welcher $^1/_4$ Vol. HCl (?) zugesetzt ist, aus. Das Sulfid wird durch Rösten mit HNO_3 und Ammoniak ins Oxyd übergeführt und dieses wie oben weiter behandelt.

Am interessantesten bei dieser Methode ist die Trennung des Germaniums von Arsen und Antimon mittelst fraktionierter Fällung der Lösungen der Sulfide in Schwefelnatrium durch Säure. Die Ähnlichkeit mit As, Sb und Sn und der Unterschied gegenüber Si treten hierbei deutlich hervor. Da As und Sb zuerst gefällt werden, so ist das ein Zeichen dafür, daß das komplexe Sulfogermaniumion zur Zersetzung eine höhere Wasserstoffionkonzentration benötigt als die komplexen Sulfoarsen- und Sulfoantimonionen. Das Nähere hierüber s. bei Germaniumsulfid.

Darstellung des Metalls aus seinen Salzen. Aus seinen Salzen läßt sich das Metall auf folgende Weisen gewinnen:

a) Aus K_2GeF_6,
   1. durch Reduktion im Wasserstoffstrom,
   2. durch Erhitzen mit Natrium,

b) Aus dem Oxyd GeO_2,
   1. durch Reduktion im Wasserstoffstrom,
   2. „ „ mit Kohle,
   3. „ „ mit Magnesium.

Zu der letzten Gewinnungsmethode benutzt man die gemäß der Gleichung $GeO_2 + 2Mg = 2MgO + Ge$ berechneten Mengen GeO_2 und Mg. Die Reaktion verläuft sehr heftig und wird von Knall, Rauchbildung und Fortschleudern der Masse begleitet (s. bei GeO_2).

Eigenschaften des Metalls. Germanium ist ein sehr sprödes, grauweißes Metall, welches einen schönen Metallglanz besitzt. Es kristallisiert leicht, und zwar regulär wie C und Si. Das spezifische Gewicht ist, bei

20^0 (bez. auf Wässer von 20^0) 5,469. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 900^0 (jedenfalls unter dem von Ag), während der Siedepunkt nach Winkler[3]) nicht viel höher sein soll. Diese Angabe ist jedoch zweifellos unrichtig, denn Meyer und Mensching[8]) fanden bei 1350^0 in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären und Nilson und Pettersson bei ca. 1500^0 in einer CO_2-Atmosphäre noch keine genügende Verdampfung, um eine Dampfdichtebestimmung zu ermöglichen. Die spezifische Wärme beträgt nach Nilson und Pettersson[7]):

Temp.-Intervall:	$0^0—100^0$	$0^0—211^0$	$0^0—301,5^0$	$0^0—440^0$ *)
Spez. Wärme:	0,0737	0,0773	0,0768	0,0757
Atomwärme:	5,34	5,59	5,55	5,47.

Sind diese Zahlen richtig, so haben wir es hier mit einem sehr merkwürdigen festen Stoff zu tun. Vor allem ist der Wert der Atomwärme fast eine Einheit unter dem durchschnittlichen Wert für feste Elemente (6,2—6,4). Dann sehen wir, daß die Atomwärme durch ein Maximum geht. Es ist sonst kein fester Stoff bekannt, der diese Eigenschaft besitzt. Sohncke[23]) hat in einer Abhandlung den theoretischen Schluß gezogen, daß bei einatomigen Molekeln die spezifische Wärme mit steigender Temperatur entweder konstant bleiben muß oder sogar abnehmen kann. Dies wird beim Quecksilber bestätigt, das bekanntlich einatomige Molekeln besitzt und dessen spezifische Wärme mit steigender Temperatur langsam abnimmt. Es wäre also möglich, daß Ge bei Temperaturen über ca. 250^0 einatomige Molekeln besitzt, was aber nicht sehr wahrscheinlich ist. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Bestimmungen von Nilson und Pettersson nicht ganz richtig sind, und die Versuche sollten daher sorgfältig wiederholt werden.

Das Metall löst sich leicht in Königswasser, nicht aber in Salzsäure. Durch HNO_3 wird es in GeO_2 übergeführt, während H_2SO_4 durch Erhitzen mit Ge zu SO_2 reduziert wird, ein Verhalten, welches demjenigen des Sn entspricht. Konzentrierte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf Germanium.

Regulinisches Germanium ist luftbeständig, pulverförmiges gerät jedoch beim Erwärmen in Luft zum Glimmen. Das Pulver läßt sich leicht zu einem Regulus zusammenschmelzen, zumal bei Zugabe eines leichtschmelzenden Flußmittels, am besten Boraxglas. Auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, schmilzt das Metall zu einer glänzenden Kugel, die „unter Ausstoßung eines weißen Rauchs und Bildung eines weißen Beschlags in treibende Bewegung gerät. Läßt man die lebhaft glühende Kugel auf eine Papierunterlage fallen, so zerspringt sie, gleich dem Antimon, in viele kleine Kügelchen, die sich hüpfend weiter bewegen und auf dem Papiere Bahnen in Gestalt brauner hellpunktierter Linien zurücklassen“[3]).

Auf Platinblech erhitzt, legiert es sich mit diesem und macht es brüchig, spröde und schmelzbar[8]).

Eigenschaften der Ionen. Germanium liefert zweiwertige und vierwertige Kationen, die beide farblos sind, doch ist die Neigung zur Ionenbildung eine sehr kleine. Von den Ionen scheint $Ge^{\cdot\cdot}$ stabiler zu sein als $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, wie zu erwarten. Die Refraktionsäquivalente sind noch nicht bestimmt worden. Auch über die Zersetzungsspannungen ist noch nichts bekannt. Zink fällt Ge aus seinen Lösungen; es muß also Ge edler sein als Zn, was auch aus seinem Verhalten gegenüber Säuren (s. oben) hervorgeht. Nach den Eigen-

*) Siedepunkt des Schwefels, der jetzt zu $444,5^0$ angenommen wird.

schaften seiner Verbindungen zu urteilen, steht Ge aber sicher zwischen Silicium und Zinn.

Auch über die Löslichkeitsverhältnisse ist wenig bekannt. Die schwerstlöslichen Verbindungen sind, wie fast immer, die Sulfide, obgleich GeS_2 schon ziemlich löslich ist. Beide Oxyde GeO und GeO_2 lösen sich in Wasser, wohl unter Bildung der Anionen GeO_2'' und GeO_4'''', und die Lösungen beider reagieren schwach sauer. Näheres s. bei den Oxyden selbst. Die Neigung zur Komplexbildung ist ungefähr so groß wie bei Silicium. K_2GeF_6 ist eine der bestcharakterisierten Verbindungen des Germaniums; es ist in Wasser schwer löslich, aber doch bedeutend löslicher als die entsprechende Si-Verbindung. Ähnlich wie Sn, Sb und As bildet Ge ein komplexes schwefelhaltiges Anion, dem wohl die Formel $[GeS_2 \cdot S]''$ zuzuschreiben ist.

Reaktionen der Ionen:

I. Germanoion $Ge^{\cdot\cdot}$.

a) Alkalien und Alkalicarbonnate geben in der Kälte einen gelben, in der Wärme einen orangefarbigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, der aber wohl aus wasserhaltigem Oxydul besteht (s. beim Hydroxydul).

b) $K_4Fe(CN_6)$ gibt einen weißen Niederschlag ($Ge_2Fe(CN)_6$ (?)).

c) H_2S fällt das braune Sulfür GeS.

d) Das Ion wirkt reduzierend auf CrO_4'', MnO_4', $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ usw., die zu $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, Au — reduziert werden.

II. Germaniion $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Dieses Ion zeigt wenig ausgesprochene Reaktionen.

a) KOH gibt keinen Niederschlag, wohl infolge der Bildung von kolloidalem $Ge(OH)_4$.

b) NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ und Na_2CO_3 geben weiße Niederschläge, doch ist die Fällung niemals eine vollständige. Im Überschuß des Fällungsmittels sind die Niederschläge in der Wärme unter Bildung von Germanaten löslich, in der Kälte nicht oder wohl nur sehr langsam.

Nachweis in Mineralien[11]). Um Mineralien schnell auf Ge zu prüfen, erhitzt man sie mit H_2S. Es entsteht so ein weißes kristallinisches Sublimat GeS, welches durch H_2SO_4 in eine nichtkristallinische Masse verwandelt wird. Mit HNO_3 erhitzt geht es langsam in weißes GeO_2 über, welches in Wasser und verdünnter HNO_3 löslich ist. Diese Lösung scheidet dann beim Eindampfen das kristallinische GeO_2 wieder aus.

Verbindungen.

Germanium liefert Verbindungen, in welchen es zweiwertig, und solche, in denen es vierwertig auftritt, und ist in letzeren dem Silicium analog.

Verbindungen des zweiwertigen Germaniums.

Die bisher bekannten Verbindungen des zweiwertigen Germaniums sind:

1. Germaniumfluorür GeF_2.
2. „ chlorür $GeCl_2$.
3. „ oxydul GeO.
4. „ hydroxydul $Ge(OH)_2$.
5. „ sulfür GeS.

Germaniumfluorür, GeF_2 [6]), entsteht durch gelindes Erhitzen von K_2GeF_6 im Wasserstoffstrom. Es bildet sich hierbei eine dunkelfarbige Masse,

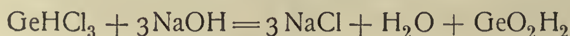
welche im Wasser z. T. löslich ist. Der unlösliche Teil besteht aus Germaniummetall. Die Lösung gibt einen braunen Niederschlag von GeS mit H_2S.

Germaniumchlorür, $GeCl_2$ [3]), entsteht durch Überleiten von HCl-Gas über erhitztes GeS, wobei H_2S entweicht. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark dampft. Dieser Dampf beschlägt Glasflächen mit einem trüben Hauch, der wohl aus Oxychlorid besteht und sich infolge Hydrolyse und Oxydation durch den Wasserdampf und Sauerstoff der Luft bildet, und färbt Korkverschlüsse intensiv rot. Über die Eigenschaften des $GeCl_2$ ist wenig bekannt. Es löst sich in Salzsäure, und diese Lösung wirkt stark reduzierend. Dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen von GeS in Salzsäure. Durch Wasser wird das Chlorür zersetzt, indem sich zuerst ein Oxychlorid bilden soll, welches dann ins Hydroxydul übergeht. Diese starke Hydrolyse läßt schließen, daß das Germanoion $Ge^{\cdot\cdot}$ ziemlich schwach elektropositiv ist.

Germaniumoxydul, GeO [3]), entsteht durch Erhitzen des Hydroxyduls im Kohlendioxydstrom oder auch durch Zusammenschmelzen von pulverförmigem Germanium mit GeO_2 unter einer Decke von Boraxglas. Ferner durch Erhitzen von GeO_2 mit der nach der Gleichung $GeO_2 + Mg = MgO + GeO$ berechneten Menge Magnesium. Diese Reaktion verläuft sehr stürmisch. Das Oxydul ist ein grauschwarzes Pulver, welches sich leicht in Salzsäure löst, nicht aber in Schwefelsäure. Die Lösung zeigt die Reaktionen des Germanoions $Ge^{\cdot\cdot}$.

Germaniumhydroxydul, $Ge(OH)_2$, oder **Germaniumameisensäure,** $HGeO \cdot OH$, wird durch Zersetzung von $GeCl_2$ mit Alkalien erhalten. Der zuerst gefällte Niederschlag ist gelb, die Farbe geht aber beim Kochen in der Lösung, aus der es gefällt wurde, in Rostrot über, was vielleicht einer Umlagerung von $Ge(OH)_2$ in $H \cdot GeO \cdot OH$ zuzuschreiben ist, wofür weiter unten eine Stütze erbracht wird. Ferner entsteht es durch Zersetzung von Germaniumchloroform mit Wasser, $GeHCl_3 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 3HCl$. Der so erhaltene, hellgelbe Niederschlag geht beim Zusatz von NaOH in Rostrot über. Mit Wasser gekocht, scheint sich das Hydroxydul etwas zu lösen, da das Wasser schwach gelb gefärbt wird. Es ist nicht festgestellt, ob dies eine wahre oder eine kolloidale Lösung ist, da das Hydroxydul eine deutliche Neigung besitzt, in den kolloidalen Zustand überzugehen. Analysiert ist der Niederschlag noch nicht, es ist aber ziemlich sicher, daß ihm die oben angegebene Formel zukommt. Durch Erhitzen im CO_2-Strom geht er in Oxydul über.

Hantzsch [19]) hat das Hydroxydul vom physikalisch-chemischen Standpunkt ziemlich eingehend untersucht und ist dabei zu folgenden interessanten Resultaten gekommen: Behandelt man $GeHCl_3$ mit 3 Mol NaOH unter Ausschluß von Sauerstoff bei 0°, so entsteht gemäß der Gleichung



$$GeHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + H_2O + GeO_2H_2$$

das Hydroxydul; es ist in Wasser fast unlöslich, durch weiteren Zusatz von 2 Mol NaOH wird nur sehr wenig gelöst. Beim Erwärmen wird die Löslichkeit nur wenig gesteigert, erst beim Kochen wird fast alles, wenn auch langsam, gelöst. Es bleiben ca. 3 Proz. des Ge ungelöst. Es wurde nun die Leitfähigkeit des Systems $GeHCl_3 + 3NaOH + 2NaOH$ (System I) $= 3NaCl + GeO_2H_2 + 2NaOH$ untersucht, und man erhielt folgende Werte für die spez. Leitfähigkeiten, gemessen in einer willkürlichen Einheit:

$v =$	32	64	128
$\varkappa_{25^0} =$	16,86	8,82	4,58.

Für das System $3\,NaCl + 2\,NaOH$ (System II) erhielt Hantzsch die Werte:

$v = 32 \quad 64 \quad 128$

$\varkappa_{25^\circ} = 20{,}91 \quad 11{,}03 \quad 5{,}71.$

Die Leitfähigkeit des Systems I ist kleiner als die des Systems II, mit anderen Worten: infolge von Salzbildung zwischen GeO_2H_2 und NaOH und Ersatz der schnell wandernden OH' durch ein weniger bewegliches Ge-haltiges Anion ist die Leitfähigkeit zurückgegangen. Es ist also GeO_2H_2 eine schwache Säure.

Nimmt man die Werte für $v = 32$ und zieht man den Wert $\lambda = 8{,}56$ für die spezifische Leitfähigkeit des NaCl ab, so folgt:

a) für $2\,NaOH$ $\varkappa_{25^\circ} = 12{,}31$

b) für $2\,NaOH + GeO_2H_2$ $\varkappa_{25^\circ} = 8{,}30.$

Ferner untersuchte Hantzsch die Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäureäthylesters und fand, daß diese unter Einfluß des Systems I geringer ist als unter dem Einfluß des Systems II, was wiederum ein Beweis für die Salzbildung zwischen NaOH und GeO_2H_2 ist.

Setzt man dem System I 1 Mol HCl zu, so erhält man eine klare Lösung (bei $v = 64$), die gleich viel Mole GeO_2H_2 und NaOH enthält. Die Lösung ist stark alkalisch, aber weniger hydrolytisch gespalten als die entsprechende Zinnlösung, da sie eine geringere Leitfähigkeit besitzt. Es ist also GeO_2H_2 eine stärkere Säure als $Sn(OH)_2$.

Die Leitfähigkeit des Systems $GeHCl_3 + 5\,NaOH + HCl$ ist

für $v = 64 \quad 128 \quad 256$

$\varkappa_{25^\circ} = 7{,}41 \quad 3{,}87 \quad 2{,}00.$

Für $4\,NaCl + NaOH$ erhielt Hantzsch die Werte:

$v = 64 \quad 128 \quad 256$

$\varkappa_{25^\circ} = 9{,}33 \quad 4{,}77 \quad 2{,}42.$

Zieht man nun den Wert $\varkappa\,(v = 64) = 6{,}40$ für das Chlornatrium ab, so erhält man:

a) für NaOH $\varkappa_{25^\circ} = 3{,}23$

b) für $NaOH + GeO_2H_2$ $\varkappa_{25^\circ} = 1{,}31,$

also wieder einen deutlichen Rückgang infolge der Salzbildung. Setzt man dem obengenannten System noch 1 Mol HCl zu, so erhält man, bei $v = 128$, eine klare, deutlich sauer reagierende Lösung, welche die folgenden $\varkappa$ besitzt:

für $v = 256$ $\varkappa_{25^\circ} = 2{,}18$

$v = 512$ $\varkappa_{25^\circ} = 1{,}13.$

Die Werte für $5\,NaCl$ sind:

$v = 256$ $\varkappa_{25^\circ} = 2{,}13$

$v = 512$ $\varkappa_{25^\circ} = 1{,}09,$

woraus für das molekulare Leitvermögen des GeO_2H_2 berechnet werden konnte:

$$\mu_{256} = 12{,}0$$
$$\mu_{512} = 25{,}0.$$

Für Essigsäure ist $\mu_{256} = 23{,}8$. Es ist also GeO_2H_2 eine schwächere Säure als Essigsäure, aber mit den übrigen Carbonsäuren immer noch gut vergleichbar. Aus diesen Gründen kann man sie wohl in ihren Lösungen als das Germaniumanalogon der Ameisensäure auffassen und ihr demgemäß die Formel $H \cdot GeO \cdot OH$ zuschreiben*).

---

*) Man vgl. auch bei Germaniumchloroform.

Nach dem Gesagten ist es nicht unwahrscheinlich, daß der gelbe Stoff wirklich das Hydroxydul $Ge(OH)_2$ und nicht ein Oxychlorid, wie Winkler annahm, ist, während der rote Stoff die Germaniumameisensäure H·GeO·OH und nicht das Hydroxydul ist.

Germaniumsulfür, GeS, ist bei weitem die bestdefinierte Verbindung des zweiwertigen Germaniums. Das Sulfür wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von GeS_2 mit einem Überschuß von pulverförmigem Germanium im Kohlendioxydstrom. Besonders schön kristallisiert erhält man es durch langsames Erhitzen von GeS_2 in einem Wasserstoffstrom. In allen Fällen wird so das kristallinische Produkt erhalten.

Das amorphe Sulfür entsteht durch Fällung einer $Ge^{\cdot\cdot}$-Ion enthaltenden Lösung.

GeS bildet dünne Tafeln, welche im auffallenden Licht grauschwarze Farbe und metallischen Glanz zeigen und im durchfallenden Licht lebhaft rot und durchsichtig sind[12]). Die Kristalle sind doppeltbrechend und rhombisch oder monoklin. Das amorphe Sulfid ist braunrot. Die Zusammensetzung ist folgende:

	berechnet	gefunden	
Ge	69,34	68,88	69,32
S	30,66	31,12	30,68.

Es schmilzt zu einer dunklen Flüssigkeit und läßt sich unzersetzt verdampfen. Nilson und Pettersson[7]) bestimmten die Dampfdichte und erhielten die Zahlen (bez. auf Luft):

$$\text{bei } 1100^0 \quad D = 3{,}54$$
$$1500^0 \quad D = 3{,}09.$$

Theoretisch ist D = 3,60, woraus hervorgeht, daß bei 1500^0 schon Dissoziation eingetreten ist. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 1 GeS : 402,9 H_2O (Temperatur nicht angegeben). Es löst sich in konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von H_2S, und aus dieser Lösung kann das $Ge^{\cdot\cdot}$-Ion wieder durch H_2S gefällt werden. Es handelt sich hier offenbar um eine reine Frage der Massenwirkung. Das kristallinische Produkt ist bedeutend widerstandsfähiger als das amorphe. In gelbem Schwefelammon ist das amorphe Sulfür löslich, (das kristallinische dagegen nicht oder wohl nur sehr langsam) und wird dabei in Komplexe von GeS_2 umgewandelt, welches dann durch Säuren wieder als weißer Niederschlag ausgeschieden werden kann. Dieses Verhalten erinnert stark an dasjenige des Zinns.

In KOH löst sich das Sulfür beim Erwärmen leicht, wird aber durch Zusatz von HCl wieder ausgefällt. Das gefällte Sulfür hat beim Auswaschen große Neigung, in den kolloidalen Zustand überzugehen. Aus dieser kolloidalen Lösung wird es durch Säurezusatz sofort wieder ausgeschieden.

GeS läßt sich durch Wasserstoff zu Germaniummetall reduzieren, beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyd über, mit HNO_3 verpufft es heftig beim Erhitzen, und in schmelzenden Alkalien löst es sich leicht auf.

Verbindungen des vierwertigen Germaniums.

Es sind folgende Verbindungen bekannt und näher untersucht worden:

GeH_4	GeF_4	GeO_2	H_2GeF_6	H_2GeS_3 (?)
$Ge(C_2H_5)_4$	$GeCl_4$	$Ge(OH)_4$	K_2GeF_6	
	$GeHCl_3$	$GeOCl_2$		
	$GeBr_4$	GeS_2		
	GeJ_4			

Germaniumwasserstoff, GeH_4 [6, 20]). Winkler selbst konnte diese interessante Verbindung nicht erhalten. Durch Einwirkung von Ge auf geschmolzenes KOH entsteht nur Wasserstoff. In letzter Zeit ist es jedoch Voegelen gelungen sie darzustellen. Die Darstellungsmethode ist der für Arsen- und Antimonwasserstoff analog: Man läßt Zink auf H_2SO_4, zu welcher etwas $GeCl_4$-Lösung beigefügt ist, einwirken. Der entweichende Wasserstoff brennt mit bläulicher Flamme, welche auf einem kalten Porzellandeckel metallisch glänzende Flecke erzeugt. Im durchfallenden Licht zeigen diese Flecke eine rote Farbe, im auffallenden Licht dagegen eine grüne. Sie unterscheiden sich hierdurch deutlich von Arsen und Antimon. Beim Durchleiten des Gemisches von H_2 und GeH_4 durch $AgNO_3$ wird Germaniumsilber gefällt, woraus zu schließen ist, daß GeH_4 als Säure und Germanium dann als schwaches Anion Ge'''' wirkt. Behandelt man den Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure, so bleibt GeO_2 zurück. Die Formel des Germaniumwasserstoffs wurde bestimmt:

I. Durch Analyse des Germaniumsilbers.

II. Durch Überleiten des Gasgemisches über erhitzten Schwefel und Bestimmung des entstehenden Sulfids und H_2S.

Beide Methoden wurden früher zur Analyse des Antimonwasserstoffs angewandt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Die erste Methode ergab: Ge : H = 1 : 5,77
die zweite dagegen: Ge : H = 1 : 2,9
1 : 3,43.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist zufällig 4,03, der mittlere Fehler 1,5, d. h. ca. 37 Proz. Immerhin zeigen aber die schönen Versuche, daß die Formel GeH_4 der Formel GeH_2 entschieden vorzuziehen ist, und mehr kann man infolge der unvermeidlichen, ziemlich großen Versuchsfehler nicht erwarten.

Germaniumtetraäthyl, $Ge(C_2H_5)_4$ [6]). Die Existenz dieser Verbindung sowie deren Eigenschaften wurden von Mendelejeff fünfzehn Jahre vor ihrer Entdeckung mit großer Exaktheit vorausgesagt.

Das Germaniumtetraäthyl entsteht analog der Siliciumverbindung durch Einwirkung von Zinkäthyl auf $GeCl_4$. Es vollzieht sich dabei die Reaktion:



$$GeCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2ZnCl_2 + Ge(C_2H_5)_4.$$

In ein mit CO_2 gefülltes Destilliergefäß, welches durch Einsenken in Wasser gut abgekühlt wird, bringt man 5 ccm $GeCl_4$ und 10 ccm $Zn(C_2H_5)_2$. Es tritt eine ruhige Reaktion ein und nach $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden wird die Masse fest. Es wird jetzt unter fortwährender Kühlung Wasser zugesetzt, um das entstandene Chlorzink aufzulösen. Es entsteht unter Gasentwicklung eine klare Lösung, auf der eine dünne Ölschicht schwimmt. Man trennt diese ab, wäscht sie mit Kalilauge und Wasser aus und behandelt mit Äther. Man trennt die ätherische Lösung ab, läßt den Äther verdunsten, fügt $CaCl_2$ hinzu, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, friert das $CaCl_2$ aus und destilliert das Germaniumäthyl ab.

Es bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, lauchartigem Geruch, welche bei 160° siedet und etwas leichter als Wasser ist, mit dem es sich nicht mischt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es, besitzt also schon eine bedeutende Dampfspannung. Die Dampfdichte wurde von V. Meyer und Mensching [8]) bestimmt. Bei 230° beträgt sie 8,5, woraus sich das M.-G. zu

238 berechnen läßt. Dieser Wert weicht von dem theoretischen Wert 188 ziemlich stark im Sinne einer Assoziation ab.

Es verbrennt leicht mit düster gelbroter Flamme unter Bildung von GeO_2. Mit Sauerstoff gibt es ein explosives Gemenge.

Das Resultat der Analyse ist:

0,1730 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3180 g CO_2 und 0,1759 g H_2O. Hieraus berechnet sich der Prozentgehalt

zu C = 50,13 statt theoretisch C = 50,92
H = 11,32 H = 10,63.

Germaniumfluorid, GeF_4 [6]). Die wasserfreie Verbindung ist noch nicht rein dargestellt worden. Da sich bei den folgenden Reaktionen Germanium verflüchtigt, so scheint jedoch ein leicht verdampfbares Germaniumfluorid zu existieren. GeF_4 entsteht also:

1. Durch Erhitzen von $GeF_4 \cdot 3H_2O$ im CO_2-Strom.

2. Durch Destillation eines Gemenges von GeO_2, CaF_2 und H_2SO_4. In einem Versuch blieben nur 47,9 Proz. des Germaniums zurück. Diese Reaktion ist der für die Darstellung des Siliciumfluorids ganz analog.

3. Durch Erhitzen von Kaliumgermaniumfluorid K_2GeF_6 mit Schwefelsäure. In einem Versuch verflüchtigten sich 5,42 Proz. des Germaniums. Krüß und Nilson [9]) fanden bei einem in gleicher Weise angestellten Versuch, daß sich kein Germanium verflüchtigt, doch ist die Erklärung für diese Divergenz der Angaben, wie Winkler zeigte, sicher darin zu suchen, daß die Temperatur sowie die Konzentration der Säure von großem Einfluß ist.

Kristallisiertes Germaniumfluorid $GeF_4 \cdot 3H_2O$ [6]). Zur Darstellung wird einem Brei aus GeO_2 und H_2O Flußsäure zugesetzt und diese Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure konzentriert. Es entsteht dann ein klarer Sirup, der nach und nach weiße Kristalle ausscheidet.

Die Kristalle sind sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich, wobei Hydrolyse eintritt, da Glasflaschen, in denen sie aufbewahrt werden, infolge der Abspaltung von HF angegriffen werden.

Das Resultat der Analyse ist:

	berechnet	gefunden	
GeF_4	73,40	74,61	74,08
$3H_2O$	26,60	25,39	25,92.

Beim Erwärmen schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser, erhitzt man es stärker, so entsteht GeO_2, und gleichzeitig geht ein Teil des Germaniums, wahrscheinlich als GeF_4, verloren.

Germaniumchlorid, $GeCl_4$ [3]), entsteht:

1. Durch direkte Vereinigung von Ge und Cl_2. Die Reaktion verläuft unter Feuererscheinung und das erhaltene Produkt ist stark mit Chlor beladen, für welches es also ein erhebliches Lösungsvermögen besitzt. Durch Schütteln mit Quecksilber kann es vom Chlor befreit werden.

2. Durch Destillation von Ge mit $HgCl_2$; auf diese Weise wird ein vollkommen reines Produkt erhalten.

3. Durch Destillation von GeS_2 mit $HgCl_2$ [6]).

In allen Fällen muß gut dafür gesorgt werden, daß die angewandten Materialien wasserfrei sind.

Germaniumchlorid ist eine dünne, farblose Flüssigkeit, vom spezifischen Gewicht 1,887 bei 18°. Der Siedepunkt liegt bei 86°, doch besitzt es schon

bei Zimmertemperatur eine genügende Dampfspannung, um rasch zu verdunsten. Der Gefrierpunkt ist unterhalb -80^0, da es in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Die kritische Temperatur ist $276{,}9^0$, der kritische Druck 38 Atm. Die von Nilson und Pettersson[7]) gefundenen Werte der Dampfdichte sind (bez. auf Licht):

bei $301{,}5^0$	7,43 und 7,46
739^0	7,44.

Die theoretische Dichte für $GeCl_4$ ist 7,40; der Dampf verhält sich also normal. Folgende Werte der Dampfspannung wurden erhalten:

t	p	t	p	t	p	t	p
10,7	0,073	50,0	0,33	185	7,0	244,5	26
16,8	0,090	60,0	0,58	202,8	11,5	255,0	28
30,0	0,151	70,7	0,67	215	15,0	266,0	32,5
40,0	0,231	86,0	1,00	234,2	21,5	276,9	38

t in Grad Celsius, p in Atmosphären.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	berechnet	gefunden
Ge	33,83	33,83
Cl	66,17	66,17.

Nach Hampe[13]) leitet $GeCl_4$ die Elektrizität nicht.

In Wasser gegossen, sinkt es zum Boden, um sich dann langsam in GeO_2 umzusetzen.

Beim Durchleiten eines Gemisches des Dampfes mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr wird das Chlorid z. T. zu Germanium reduziert.

Germaniumchloroform, $GeHCl_3$ [3]). Diese interessante, dem Siliciumchloroform analoge Verbindung wurde auch von Winkler, nach einer Methode, welche der der entsprechenden Siliciumverbindung ganz analog ist, dargestellt. Man erhält es durch Überleiten von HCl-Gas über schwach erhitztes pulverförmiges Germanium. Das Germanium fängt dabei zu glühen an, während Wasserstoff entweicht:


$$Ge + 3\,HCl = GeHCl_3 + H_2.$$

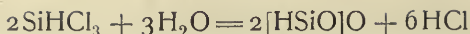
Das Germaniumchloroform kann in einer mit Eis und Kochsalz abgekühlten Vorlage kondensiert werden. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit mit einem niedrigen Siedepunkt (ca. 72^0). Es ist sehr schwer, diesen Stoff von dem Oxychlorid, welches gleichzeitig durch die Anwesenheit kleiner Mengen Wasser entsteht, zu befreien.

Die Dampfdichte bestimmten V. Meyer und Mensching[8]) in einer Stickstoffatmosphäre zu 5,55 (Luft = 1). Der theoretische Wert ist 6,21, wodurch ersichtlich, daß schon bei der Versuchstemperatur 178^0 Dissoziation eingetreten ist. Daß dies der Fall ist, erkannte man auch daran, daß die Wandungen des Glaskügelchens mit einem roten Beschlag bedeckt wurden.

Durch Berührung mit der Luft wird die Flüssigkeit milchig unter Bildung von Oxychlorid (s. d.). Dies zeigt, daß das Germaniumchloroform sehr leicht oxydierbar ist. Durch Wasser wird es in gelbes $Ge(OH)_2$ übergeführt[19]).

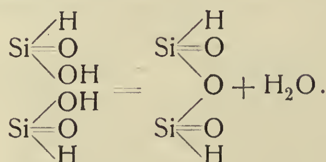

$$GeHCl_3 + 2\,H_2O = Ge(OH)_2 + 3\,HCl.$$

Bekanntlich verhält sich das Siliciumchloroform etwas anders, denn gemäß der Gleichung:



$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = 2[HSiO]O + 6\,HCl$$

entsteht eine Verbindung, welche als Anhydrid der Silicoameisensäure $HSiO \cdot OH$ aufgefaßt werden kann:



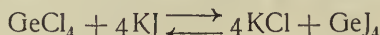
Das gelbe $Ge(OH)_2$ wird durch Behandlung mit NaOH rostrot, und da Hantzsch[19]) es wahrscheinlich gemacht hat, daß dieser rote Stoff als Germaniumameisensäure aufzufassen ist, so bleibt doch eine gewisse Analogie mit Silicium bestehen. Die Analyse des Germaniumchloroforms ergab:

	berechnet	gefunden
Cl	59,13	59,29.

Zur Analyse wurde $GeHCl_3$ mit Na_2CO_3 versetzt, die Lösung dann mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ titriert.

Germaniumbromid, $GeBr_4$ [6]), entsteht durch direkte Vereinigung von Brom mit Germanium. Bringt man erwärmtes Germanium in Bromdampf hinein, so brennt es darin mit gelblichem Licht. Ferner entsteht das Bromid durch Destillation von $HgBr_2$ mit Ge. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die leicht beweglich ist und an der Luft infolge von Hydrolyse durch den Wasserdampf der Luft stark raucht. Bei ca. 0^0 erstarrt es zu einer weißen kristallinischen Masse. Durch Wasser wird es unter Bildung von GeO_2 zersetzt.

Germaniumjodid, GeJ_4 [6]), stellt man am besten durch direkte Vereinigung von Germanium und Jod dar, auch durch Erhitzen von $GeCl_4$ und KJ im geschlossenen Rohr. Die Reaktion ist umkehrbar



$$GeCl_4 + 4\,KJ \rightleftarrows 4\,KCl + GeJ_4$$

und demzufolge die Umsetzung bei Anwendung der theoretischen Mengen eine unvollständige.

Germaniumjodid ist ein orangefarbiger, in Pulverform gelber Stoff, welcher bei 144^0 schmilzt und bei einer Temperatur oberhalb 300^0 siedet. Folgende Werte der Dampfdichte wurden festgestellt (bez. auf Luft):

bei 440^0 $D = 20{,}46$
658^0 $D = 17{,}19$.

Die Theorie verlangt für GeJ_4 20,0. Bei 440^0 verhält sich der Dampf also normal, während bei 658^0 schon eine beträchtliche Dissoziation eingetreten ist.

Das geschmolzene Jodid bildet eine braunrote Flüssigkeit, die beim Erstarren unter starker Volumverminderung kristallisiert. Der Dampf ist entzündlich.

Germaniumjodid ist infolge seiner Tendenz zur Hydrolyse sehr hygroskopisch, es zerfließt an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, die unter Verlust von Jod und Wasser zu Oxyd eintrocknet. Es findet also zuerst infolge Wasseraufnahme eine Gewichtszunahme und dann beim Eintrocknen eine Abnahme statt. So fand Winkler folgendes:

anfängliches Gewicht	. . . .	100
Gewicht nach 1 Tag	. . . .	155,2
„ „ 2 Tagen	. . . .	175,8
„ „ 16 Tagen	. . . .	26,8.

Das Verhältnis $GeJ_4 : GeO_2$ ist gleich 100 : 18, es war also nach 16 Tagen die Umsetzung fast vollständig. Die Analyse ergab folgendes:

	berechnet	gefunden
J	87,50	86,67.

Germaniumoxyd[3]), GeO_2, kann auf verschiedene Weisen dargestellt werden. Seine Gewinnung aus den Salzen wurde schon früher besprochen.

Die üblichen Darstellungsmethoden sind:

1. Verbrennung des Elements in Sauerstoff.
2. Oxydation des Sulfids mit Salpetersäure.
3. Oxydation des Sulfids durch Rösten.
4. Erhitzen des Sulfids mit konzentrierter H_2SO_4, Glühen des Rückstands mit Ammoniak zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure.
5. Zersetzung des Chlorids mit Wasser und Erhitzen des erhaltenen Produkts. Man erhält auf diese Weise ein reines Oxyd.

Germaniumoxyd ist ein weißes, dichtes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,703 bei 18^0 und der spezifischen Wärme 0,1291 zwischen 0^0 und 100^0 [7]). Bei hoher Temperatur schmilzt es zu wasserhellen Tropfen [11]). In Wasser ist es löslich, und die Löslichkeit steigt rasch mit steigender Temperatur. Zur Auflösung bedarf 1 Teil GeO_2

bei 20^0	247,1	Teil H_2O
100^0	95,3	Teil H_2O.

Beim Verdunsten der Lösung erhält man kleine doppeltbrechende Kristalle, welche nach Haushofer[11]) dem rhombischen System angehören.

GeO_2 hat eine ziemlich große Neigung in den kolloidalen Zustand überzugehen. So bildet das geglühte Oxyd mit Wasser eine Emulsion, welche beim Erhitzen eine klare Lösung gibt und aus der sich beim Erkalten das Oxyd nicht wieder ausscheidet, obgleich die Lösung weit übersättigt ist.

Die Lösung des Oxyds reagiert deutlich sauer, woraus auf das Vorhandensein von Wasserstoffionen und demgemäß auch von Anionen etwa der Formel GeO_3'' geschlossen werden kann. In Alkalien ist es besonders leicht löslich und bildet also einen deutlichen Übergang von SiO_2 nach SnO_2. In Säuren ist es auch löslich, wirkt also dann als Base unter Abgabe von $Ge^{····}$-Kationen. Diese Lösungen zeigen die beim Germaniion angegebenen Reaktionen.

Durch Wasserstoff oder Kohle wird es zu pulverförmigem Metall reduziert.

In der Boraxperle löst es sich leicht farblos auf. Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, nimmt es keine Farbe an, und ebenso indifferent verhält es sich beim Erhitzen mit KJ und Schwefel.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	berechnet	gefunden
Ge	69,38	70,38
O	30,62	29,62.

Die Methode bestand darin, daß das Metall durch mehrtägiges Erhitzen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt wurde.

Germaniumhydroxyd[10]). Von den zwei möglichen Verbindungen $Ge(OH)_4$ und $GeO(OH)_2$ ist bis jetzt keine mit Sicherheit dargestellt worden. Zersetzt man eine Lösung von GeO_2 in Alkalien mit CO_2, so entsteht ein kolloidales Hydrat. Dasselbe schließt jedoch Alkali ein und enthält mehr Wasser als das Hydrat, welches durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser erhalten wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Zinnhydroxyd. Da Germanium durch CO_2 aus der Lösung des Oxyds in Alkalien gefällt wird, so ist CO_2 eine stärkere Säure als GeO_2, wie es auch nach der Stellung der beiden Elemente im periodischen System sein sollte.

Germaniumoxychlorid, $GeOCl_2$[6]). Leitet man aus einer Kapillarspitze Luft oder Sauerstoff in Germaniumchloroform ein, so entweicht HCl und die Flüssigkeit wird trübe. Dabei geht auch Germanium verloren, wohl einfach durch Verdampfung des Germaniumchloroforms: $2GeHCl_3 + O_2 = 2GeOCl_2 + 2HCl$.

Nach einiger Zeit vereinigen sich die Öltröpfchen und sinken dann zu Boden. Es war noch nicht möglich, die Verbindung rein darzustellen, daher ist die Formel nur eine vermutliche.

Das Oxychlorid scheint eine farblose, nicht rauchende Flüssigkeit zu sein, die weit über 100^0 siedet. Sie mischt sich nicht mit $GeHCl_3$ und besitzt eine größere Konsistenz als dieses. Bei der Destillation erleidet das Oxychlorid keine Zersetzung.

Germaniumsulfid, GeS_2, ist die einzige Germaniumverbindung, deren natürliche Existenz sichergestellt ist. Es kommt mit Silbersulfid gemischt als Argyrodit vor. Da Krüß[12]) Spuren von Ge im Euxenit und Chroustschoff[16]) Ge in Niobit, Gadolinit und einigen anderen schwefelfreien Mineralien gefunden hat, so ist es wohl wahrscheinlich, daß Germanium in diesen als Oxyd vorkommt.

Künstlich erhält man das Sulfid am besten durch Fällung einer Lösung von GeO_2 mit H_2S. Es entsteht so ein voluminöser weißer Niederschlag. Auch erhält man es, ähnlich wie SnS_2, durch Auflösen von GeS in gelbem Schwefelammonium und Zersetzung der Schwefeldoppelverbindung mit Säure, wobei sich das Sulfid ausscheidet. Die Abscheidung ist nur bei Anwendung eines großen Säureüberschusses vollständig, und auch dann nur, wenn eine starke Säure benutzt wird. Schwache organische Säuren, sogar Essigsäure, bewirken keine Fällung. Es ist also eine beträchtliche $H^{\cdot}$-Ion-Konzentration nötig, um das komplexe Sulfogermanat-Ion zu zersetzen, woraus man auf eine nicht unerhebliche Stärke der komplexen Säure schließen kann. Durch Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium wird aus Germaniumlösungen, nach den Angaben von Brunck[21]), im Gegensatz zu anderen Salzen (z. B. In) nichts gefällt.

Germaniumsulfid ist ein weißes, weiches, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird, darin aber beträchtlich löslich ist. 1 Teil GeS_2 bedarf 220 Teile H_2O zur Auflösung (Temperatur nicht angegeben). Diese Lösung enthält genug Schwefelionen, um verschiedene Metalle (z. B. Pb, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn usw.) aus ihren Lösungen als Sulfid zu fällen. Die wäßrige Lösung zersetzt sich ziemlich rasch, indem H_2S frei wird. Es ist also nicht sicher, ob die Schwefelionen in der Lösung einfach durch Dissoziation von GeS_2 in $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $2S''$ oder durch Hydrolyse von GeS_2 in GeO_2 und H_2S entstehen. Die letztere Auffassung dürfte die wahrscheinlichere sein.

In Kalilauge ist das Sulfid leicht löslich. Setzt man dieser Lösung Chlor oder Brom hinzu, so bildet sich GeO_2 unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung:



$$GeS_2 + 2Br_2 + 4OH' = GeO_2 + 4Br' + 2S + 2H_2O.$$

Wird das Sulfid im Wasserstoffstrom erhitzt, so wird es teilweise zu GeS und teilweise zu Ge reduziert.

Durch Rösten an der Luft wird es nur unvollständig oxydiert, wohl unter Bildung einer die weitere Oxydation verhindernden Oxydschicht. Mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, geht es vollständig ins Oxyd über.

Das Germaniumsulfid ist als Anhydrid einer ausgesprochenen Sulfosäure, der wahrscheinlich die Formel H_2GeS_3 zukommt, aufzufassen (s. w. u.).

Germaniumultramarin. Ultramarin ist bekanntlich ein schwefel- und chlorhaltiges Silicat von Aluminium und Natrium. Es ist wahrscheinlich, daß eine analoge Germaniumverbindung existiert, in welcher das Silicium teilweise oder gänzlich durch Germanium ersetzt ist. Behandelt man nämlich Porzellantiegel, in denen GeS_2 geröstet wurde, mit HNO_3 und schmilzt dann hinterher ein Gemenge von Schwefel und Soda darin, so entsteht eine blaue Färbung. Auch bildet sich oft an den Wänden ein blauer germaniumhaltiger Staub. Ob hier wirklich ein Germaniumultramarin vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Komplexverbindungen.

Die Komplexverbindungen des Germaniums mit Fluor sind die einzigen, die eingehend untersucht sind. Sie sind den entsprechenden Siliciumverbindungen ganz analog.

Das zweiwertige Komplexanion GeF_6'' besteht aus dem Neutralteil GeF_4 und dem Ion F_2''. Es ist ein starkes Ion, doch liegen keine Messungen z. B. über Leitfähigkeit, Hydrolyse usw. vor, aus welchen quantitative Schlüsse gezogen werden können.

Germaniumfluorwasserstoff, H_2GeF_6 [6]), ist in reinem Zustand noch nicht erhalten worden. Leitet man GeF_4-Dämpfe in Wasser ein, so werden diese unter Bildung einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit absorbiert. Läßt man sie verdunsten, so bleibt eine dicke, geruchlose Flüssigkeit zurück, aus welcher sich nach und nach kristallinisches GeO_2 absetzt. Wegen der relativ beträchtlichen Löslichkeit des GeO_2 in Wasser wird dieses, im Gegensatz zu dem Verhalten des Siliciumfluorids, beim Einleiten von GeF_4 in Wasser nicht gefällt, sondern bleibt in Lösung.

Der Siedepunkt des H_2GeF_6 liegt oberhalb 100^0, und man könnte es vielleicht durch Destillation in Platingefässen unter vermindertem Druck rein darstellen. Zusatz von KOH oder Kaliumsalz bewirkt die Fällung von K_2GeF_6, während Ammoniak im Überschuß das Oxyd fällt.

Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6 [6]). Diese für die Reindarstellung des Germaniums aus seinen Mineralien wichtige Verbindung ist zuerst von Krüß und Nilson [9]) dargestellt worden.

Am besten erhält man das Salz, nach Winkler [6]), indem man 2 Teile GeO_2 in 12 Teilen 20prozentiger Flußsäure auflöst und dieser Lösung eine konzentrierte Lösung von 3 Teilen KCl zufügt. Krüß und Nilson benutzten hierzu das saure Fluorkalium $K \cdot HF_2$.

Es entsteht so eine dicke Gallerte und das Ganze erstarrt. Durch Umrühren wird die Masse wieder flüssig und geht in ein dichtes Kristallmehl über. Das Auswaschen geschieht erst durch kleine Aufgüsse von Wasser und dann von Alkohol.

Das Kaliumgermaniumfluorid bildet weiße, hexagonale, optisch einachsige, nicht hygroskopische Kristalle, die mit $(NH_4)_2SiF_6$ ganz isomorph sind. Die Löslichkeit in Wasser beträgt:

	bei 18°	bei 100°
Nach Winkler	1 : 173,98	1 : 34,07
Nach Krüß und Nilson . . .	1 : 184,61	1 : 38,76.

In Alkohol ist es unlöslich.

Mit H_2SO_4 erhitzt, geht es in GeO_2 über. Erhitzt man es für sich, so soll nach Krüß und Nilson selbst bei Rotglut keine Schmelzung und keine Verdampfung eintreten. Winklers Beobachtungen stimmen hiermit jedoch nicht überein. Er fand beim Erhitzen folgende Gewichtsabnahmen:

Nach	1	Min.	ganz dunklen Glühens bei bedecktem Tiegel . .	0,41	Proz.
„	1	„	schwacher Rotglut „ „ „ . .	3,75	„
„	1	„	voller „ „ „ „ . .	9,14	„
„	10	„	„ „ „ „ „ . .	19,04	„
„	10	„	„ „ „ offenem „ . .	24,30	„
„	60	„	„ „ „ „ „ . .	29,01	„

Es scheint sich also hier lediglich um eine Frage der Temperatur zu handeln.

In einem H_2-Strom erhitzt, wird es zu GeF_2 und Ge reduziert. Durch Natrium wird es bei hoher Temperatur völlig reduziert, doch geht hierbei Germanium verloren, selbst bei Zusatz von KCl. Auch durch Aluminium wird es reduziert, doch ist das so erhaltene Germanium nicht kristallinisch.

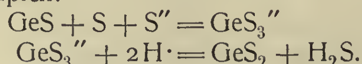
Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,3306 g K_2GeF_6 gaben 0,2180 g K_2SO_4
2. 0,3091 g „ „ 0,2042 g „

Hieraus berechnet sich:

	theoretisch	gefunden	
K	29,53	29,60	29,66.

Sulfogermaniumsäure, H_2GeS_3 (?). Germaniumsulfür ist in gelbem Schwefelammonium löslich, und aus dieser Lösung wird durch Zusatz von Säure das weiße Sulfid GeS_2 gefällt. Diese Reaktion entspricht völlig der des Zinns, doch mit dem Unterschied, daß der Germaniumkomplex einer viel höheren H·-Ion-Konzentration zur Zersetzung bedarf, also stabiler ist, als der entsprechende Zinnkomplex:



$$GeS + S + S'' = GeS_3''$$
$$GeS_3'' + 2H^{\cdot} = GeS_2 + H_2S.$$

Vergleich des Germaniums mit Ekasilicium.

Es sollen nun kurz die Eigenschaften des von Mendelejeff vorausgesagten Ekasiliciums im Vergleich mit denen des Germaniums angegeben werden; es zeigt sich dabei, daß die vorausgesagten Eigenschaften mit den nachher gefundenen glänzend übereinstimmen. Die eingeklammerten Zahlen sind die für das Germanium und seine Verbindungen experimentell gefundenen Werte.

Eigenschaften des Ekasiliciums (Es). Das Metall wird leicht aus dem Oxyd oder Fluordoppelsalz mittelst Natrium zu gewinnen sein. Es wird ein Atomgewicht 72 (72,5) und spez. Gew. 5,5 (5,469) besitzen. Es wird ein dunkelgraues, schwer schmelzbares Metall (Schmelzp. ca. 900°) sein, welches zu Oxyd EsO_2 verbrennt. Dieses Oxyd wird schwächer basisch und stärker sauer als TiO_2 sein und die Dichte 4,7 (4,703) haben. In Säuren soll es etwas löslich sein. Das Chlorid wird die Formel $EsCl_4$ haben und unterhalb 100° (86°) sieden. Seine Dichte wird 1,9 (1,887) sein. Das Fluorid wird nicht gasförmig sein und leicht Doppelfluoride bilden. Das Kaliumsalz wird leichter löslich sein als die entsprechende Siliciumverbindung (K_2GeF_6 bei 18° 1 : 180, K_2SiF_6 bei 17,5 1 : 833 (Stolba), 1 : 3800 (Fresenius)).

Das Sulfid EsS_2 wird sich in Schwefelammon lösen. Das Metall wird metallorganische Verbindungen eingehen und das Ekasiliciumäthyl $Es(C_2H_5)_4$ wird bei 160° (160°) sieden und das spez. Gew. 0,96 (etwas leichter als Wasser) besitzen.

Winkler hielt das Germanium zuerst für Ekaantimon, hauptsächlich wegen der Schwertrennbarkeit von Ge, As und Sb. V. v. Richter, Mendelejeff und Lothar Meyer teilten Winkler brieflich mit, daß sie sein Element für Ekasilicium hielten, und die genauere Untersuchung seiner Eigenschaften hat dann diese Vermutung durchaus bestätigt.

Literatur.

1) Winkler, Ber. **19**, 210, 1886.
2) Kobb, Wied. Ann. **29**, 678, 1886 (Spektrum).
3) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **34**, 177, 1886.
4) Lecoq de Boisbaudran, Compt. Rend. **102**, 1291, 1886 (Spektrum).
5) Derselbe, Compt. Rend. **103**, 452, 1886 (Spektrum).
6) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 177, 1887.
7) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 87, 1887.
8) V. Meyer, Ber. **20**, 497, 1887.
9) Krüß u. Nilson, Ber. **20**, 1696, 1887.
10) van Bemmelen, Rec. Trav. chim. **1887**, VI, 205; Ber. **20**, Ref. 544, 1887.
11) Haushofer, Sitz.-Ber. Akad. München **1887**, I, 133; Ber. **20**, Ref. 660, 1887.
12) Krüß, Ber. **21**, 131, 1888.
13) Hampe, Chem.-Ztg. **1887**, Nr. 54 ff.; Jahresber. 1888, I, 388.
14) Winkler, Ber. **24**, 891, 1981.
15) Penfield, Am. J. Sci. (III) **46**, 107, 1893.
16) Chroustchoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1892**, 130; Chem. Centralbl. **1895**, II, 977.
17) Rowland u. Tatnall, Astrophys. Journ. **1**, 149, 1895. (Spektrum.)
18) Prior and Spencer, Mineral. Magaz. **12**, Nr. 54, 1898; Chem. Centralbl. **1899**, II, 268.
19) Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 289, 1902.
20) Voegelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 325, 1902.
21) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281, 1904.
22) Brauner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 1—3, 1902.
23) Sohncke, Wied. Ann. **66**, 112, 1898.
24) Frenzel, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. Kgr. Sachsen **1900**, 61; Chem. Centralbl. **1901**, I, 590.
25) Kolbeck, Centralbl. f. Min. u. Geol. **1908**, 333; Chem. Central. **1908**, II, 346.

Abgeschlossen im Mai 1909.

Rudorf.

Zirkonium. Zr.

Atomgewicht des Zirkoniums. Zr = 90,7 (O = 16, Ag = 107,883).

a) Wahl des Atomgewichts.

Seit Beginn unserer Atomgewichtsära nahm man für das Atomgewicht bezw. für das Äquivalent des Zirkoniums einen der folgenden Werte an, je nachdem man die Zusammensetzung der Zirkonerde durch eine der nachstehenden Formeln ausdrückte:

Formel der Zirkonerde:	ZrO	Zr_2O_3	ZrO_2	ZrO_3
Atomgewicht des Zr (O = 16):	45	67,5	90	—
Äquivalent des Zr (O = 8):	22,5	33,8	45	67,5

Der atomistischen Formel Zr_2O_3 von Berzelius entsprechen die beiden Äquivalentformeln ZrO_3 und Zr_2O_3, welche Anomalie begreiflich wird, wenn man bedenkt, daß den gleichen atomistischen Formeln Sb_2O_3 und Al_2O_3 die ungleichen Äquivalentformeln SbO_3 und Al_2O_3 entsprachen.

Die Formel ZrO wurde der Zirkonerde, z. B. von Gmelin 1826, aus dem Grunde gegeben, weil man sie als den folgenden Erden analog zusammengesetzt ansah: der Beryllerde BeO, der Talkerde MgO, der Yttererde YO*) und den übrigen seltenen Erden einschließlich der Thorerde ThO*) usw.

Die Formel Zr_2O_3 gab Berzelius der Zirkonerde aus dem Grunde, weil er durch Analysen von nicht ganz reinen Kaliumfluozirkonaten fand, daß in ihnen das Fluorkalium mit dem Fluorzirkon nach zwei Verhältnissen verbunden ist, in denen das Fluor = 1 : 1 und 2 : 3 ist, wie in den Verbindungen $3KF \cdot AlF_3$ (oder FeF_3) und $2KF \cdot AlF_3$ (oder FeF_3), und der Fluorverbindung ZrF_3 entspricht das Oxyd Zr_2O_3. Danach ist die Zirkonerde ein Analogon der Tonerde Al_2O_3, der Beryllerde Be_2O_3*) und der übrigen Sesquioxyde, der Kieselsäure Si_2O_3*) und der Borsäure B_2O_3.

Die Äquivalentformel ZrO_3 ist ein Analogon der Formeln SiO_3*), BO_3, SbO_3 usw.

Die richtige Formel ZrO_2 mußte der Zirkonerde zuerkannt werden, als Deville und Troost[1]) 1857 die Dampfdichte des Zirkoniumchlorids bestimmten, welche zunächst zu der Äquivalentformel $ZrCl_2$, später aber zur Molekularformel $ZrCl_4$ führte. Die Zirkonerde ZrO_2 wurde dann als ein Analogon der Titansäure TiO_2 angesehen, welche zwei nahe verwandten Stoffe zu den voneinander am schwierigsten zu trennenden Verbindungen gehören. Als die übrigen Analoga sind anzusehen die Kieselerde SiO_2, das Zinnoxyd SnO_2, die Thorerde ThO_2 und

*) Sämtlich unrichtige alte Formeln.

endlich die Verbindungen GeO_2, CeO_2 und PbO_2, sämtlich höchste normale Oxyde der Elemente der IV. Gruppe. G. Rose[2]) wies 1859 darauf hin, daß bei der Annahme der Formel ZrO_2 der bisher unverständliche Isomorphismus des Rutils (αTiO_2) mit dem Zirkon ($ZrSiO_4 = ZrO_2 \cdot SiO_2$) erklärlich wird und Marignac[3]), 1860, zeigte in seiner klassischen Untersuchung, daß die Fluozirkonate des Zinks: $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ und des Nickels mit den analog zusammengesetzten Fluosilicaten, Fluotitanaten und Fluostannaten isomorph sind, „so daß die betreffenden Kristalle voneinander nicht zu unterscheiden sind". Bei den zahlreichen Fluozirkonaten der übrigen metallischen Elemente tritt dieser Isomorphismus merkwürdigerweise nicht auf. Die von Berzelius analysierte Verbindung war nach Marignac das Doppelsalz $3KF \cdot ZrF_4$.

Obwohl die erste Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums von Berzelius 1825 ausgeführt bezw. publiziert wurde, nahm Meinecke 1817 als Atomgewicht des Elements eine Zahl an, die, auf $O = 8$ umgerechnet, $Zr = 36$ ist; Bischoff, 1819, nahm $Zr = 34{,}9$ ($O = 8$) an, Thomson, 1822, nahm $Zr = 36{,}8$ ($O = 8$) an, Gmelin, 1826, nahm $Zr = 22{,}4$ ($O = 8$), später aber $Zr = 45$ an, Despretz, 1826, $Zr = 36{,}8$ ($O = 8$), Thénard, 1826, nahm $Zr = 67{,}35$ ($O = 16$) an gleich Berzelius, 1826, der $Zr = 67{,}16$ ($O = 16$) als Atomgewicht und eine gleiche Zahl als das Äquivalent annahm, Meißner, 1834, nahm $Zr = 67{,}35$ ($O = 8$) an, während Kühn, 1837, als Äquivalent nur den halben Wert $Zr = 33{,}5$ ($O = 8$) annahm.

Danach waren die Äquivalentformeln der Zirkonverbindungen, bei Annahme von ZrO als Formel des Oxyds, $ZrCl$, $ZrO \cdot SO_3$ usw. Bei Annahme der Äquivalentformel ZrO_3 waren die Formeln $ZrCl_3$, $ZrO_3 \cdot 3SO_3$ usw. und der atomistischen Formel Zr_2O_3 entsprachen die atomistischen Formeln $ZrCl_3$ (beide Zeichen durchstrichen $= Zr_2Cl_6$) und $Zr_2O_3 \cdot 3SO_3$. Daneben wurden auch zuweilen die Äquivalentformeln Zr_2O_3 und Zr_2Cl_3 benutzt. Bei Annahme der Formel ZrO_2 waren die Äquivalentformeln $ZrCl_2$, ZrF_2, $ZrO_2 \cdot 2SO_3$, denen die atomistischen Formeln $ZrCl_4$, ZrF_4 und $Zr(SO_4)_2$ entsprechen. Wie man sieht, wurde in der älteren Literatur die Zusammensetzung der Verbindungen des Zirkoniums durch recht verschiedene Formeln ausgedrückt, was ihr Studium bedeutend erschwert.

Soweit bekannt, tritt das Zirkonium nur in der einen Verbindungsform ZrX_4, und zwar mit positiver Valenz auf.

Unser Atomgewicht des Zirkoniums $Zr = 90$ befindet sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl $Zr = 90$ stellt die kleinste Menge Zirkonium vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seines Tetrachlorids befindet. Mit der van't Hoffschen Ausdehnung des obigen Gesetzes auf Lösungen befindet sich das Atomgewicht, soweit bekannt, ebenfalls im Einklange. Die positive Polarität des Zirkoniums ist zwar schwach, so daß es zwar nach den vom Referenten unternommenen Versuchen in wässerigen Lösungen seiner Salze bereits als Kation bestehen kann; es tritt dabei aber eine starke Hydrolyse ein. Die negative Polarität des Zirkoniums ist aber noch schwächer, so daß es als einfaches Anion nicht auftritt. Die Alkalisalze der Zirkonerde werden als Salze einer sehr schwachen Säure, wohl durch Wasser fast vollständig hydrolysiert.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn für die Atomwärme des elementaren Zirkoniums ist die Zahl $a \cdot c = 5{,}98$, demnach ein normaler Wert

gefunden worden. Diese Zahl stimmt auch mit der Molekularwärme der Zirkonerde überein, denn es ist 13,3 (ZrO_2) = 5,98 (Zr) + 2 × 3,66 (O). Andere Bestimmungen ergaben jedoch etwas höhere Werte (vgl. S. 494).

3. Mit der Regel vom Isomorphismus, denn die der IV. natürlichen Gruppe angehörenden Elemente Si, Ti, Zr, Sn sind in den oben angeführten Verbindungen unter sich und auch mit dem Pb^{IV} isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Zirkoniums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 90 eines in der IV. Gruppe, 6. Reihe (IV—6) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[4]), 1825, bestimmte „den Sauerstoffgehalt der Zirkonerde aus der Menge von Zirkonerde, welche 100 Teile Schwefelsäure sättigt. Bei sechs Versuchen war die Quantität 75,74, 75,80, 75,84, 75,84, 75,92 und 75,96. Die Mittelzahl daraus ist 75,853". Aus dem Verhältnis

$$ZrO_2 : 2SO_3 = 75{,}853 : 100 = 43{,}134 : 56{,}866$$

ergibt sich mit S = 32,072 das Atomgewicht des Zirkoniums **Zr = 88,47.**

2. Hermann[5]), 1844, analysierte das Chlorid $ZrCl_4$, gibt aber keine analytischen Einzelheiten an. Er erhielt Zr = 831,8 (O = 100). Durch Analyse des Oxychlorids $2ZrOCl_2 \cdot 9H_2O$ erhielt er Zr = 835,65 und 851,40. Die von ihm angenommene Äquivalentformel der Zirkonerde war ZrO_3. Wird sein Mittelwert Zr = 839,62 auf O = 16 und die Formel ZrO_2 umgerechnet, so ergibt sich das Atomgewicht **Zr = 89,56.**

3. Marignac[6]), 1860, ermittelte das Atomgewicht des Zirkoniums durch Analyse des Kaliumfluozirkonats $2KF \cdot ZrF_4$ oder K_2ZrF_6 in der Weise, daß er das Salz durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzte und das Gemisch von Zirkoniumsulfat und Kaliumsulfat so lange erhitzte, bis das erstere zersetzt wurde und das letztere neutral hinterblieb. Nach dem Auslaugen mit heißem Wasser bleibt die Zirkonerde ungelöst zurück und wird nach dem Glühen gewogen. Das Gewicht des Kaliumsulfats ergibt sich aus der Differenz. Die Gewichte in g betrugen: K_2ZrF_6 : 0,654—5,000; ZrO_2 : 0,282—2,169 und K_2SO_4 : 0,399—3,078. Clarke berechnet die folgenden mittleren Verhältnisse, aus denen sich die entsprechenden Atomgewichte ergeben.

a) $K_2ZrF_6 : ZrO_2 = 100 : 43{,}200$ (43,100—43,380). Daraus ergibt sich mit K = 39,097 und F = 19,04 das Atomgewicht **Zr = 90,02.**

b) $K_2ZrF_6 : K_2SO_4 = 100 : 61{,}365$ (61,000—61,600). Daraus folgt das Atomgewicht **Zr = 91,55.**

c) $K_2SO_4 : ZrO_2 = 100 : 70{,}396$ (70,130—70,677). Daraus folgt das Atomgewicht **Zr = 90,68.**

Marignac gibt zu, daß die Zirkonerde eine Spur Kaliumsulfat zurückgehalten haben konnte. Bei den analogen Analysen des Salzes K_2TaF_7 (siehe Tantal, Atomgewicht) erhielt Marignac umgekehrt in a) und c) zu hohe Werte und in b) den niedrigsten und der Wahrheit am nächsten liegenden Wert. Die Resultate der obigen Bestimmungen sind deshalb nicht nur von den Mängeln der Methode, sondern auch der nicht idealen Reinheit der Präparate bedingt. Sie zeichnen sich durch keine besondere Genauigkeit aus, denn z. B. die einzelnen Resultate der Reihe c) weichen vom Mittelwert um ± 0,46 ab, sie sind aber trotzdem brauchbar, weil sich aus ihnen der Mittelwert **Zr = 90,75** ergibt, welcher dem richtigen Atomgewicht sehr nahe liegt.

4. Weibull[7]), 1881—1882, bestimmte das Atomgewicht des Zirkoniums einerseits durch Glühen des wasserfreien Sulfats, andererseits des Selenats.

a) Bestimmung des Verhältnisses $ZrO_2 : 2SO_3$. In sieben Versuchen wurde aus 0,4704—2,1683 g des Sulfats $Zr(SO_4)_2$ 0,2027—0,9360 g ZrO_2 erhalten. Der Prozentgehalt an Dioxyd im Sulfat wurde zu 43,081—43,321 gefunden. Aus dem mittleren Verhältnis $ZrO_2 : 2SO_3 = 43{,}150 : 56{,}850$ ergibt sich das Atomgewicht **Zr = 89,55**.

b) Bestimmung des Verhältnisses $ZrO_2 : 2SeO_3$. In fünf Versuchen wurde aus 0,3089—1,0212 g $Zr(SeO_4)_2$ 0,1003—0,3323 ZrO_2 erhalten. Der Prozentgehalt an Dioxyd wurde zu 32,470—32,640 gefunden. Aus dem mittleren Verhältnis $ZrO_2 : 2SeO_3 = 32{,}558 : 67{,}442$ ergibt sich (mit Se = 79,2) das Atomgewicht **Zr = 90,81**.

Die Übereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander muß als eine recht mangelhafte bezeichnet werden. Der mittlere Fehler des Verhältnisses a) ist $43{,}150 \pm 0{,}054$ und der des Atomgewichts $Zr = 89{,}55 \pm 0{,}27$ und derjenige des Verhältnisses b) ist $32{,}558 \pm 0{,}048$ und des Atomgewichts $Zr = 90{,}81 \pm 0{,}27$, d. i. die Unsicherheit beider Zahlen beträgt $\pm 0{,}27$.

5. Bailey[8]), 1890, bestimmte, wie Berzelius und Weibull, das Verhältnis $ZrO_2 : 2SO_3$ durch Analyse des Sulfats. Er fand, daß beim Eindampfen einer Auflösung von Zirkonerde in Schwefelsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 350° jede Spur von Schwefelsäure ausgetrieben wird, während das Salz bei 400° beständig ist. Um das Mitreißen der leichten Zirkonerde mit dem Gasstrom des Gebläses zu verhindern, geschah das Glühen im doppelten Platintiegel. Die Vakuumgewichte in g sind:

$Zr(SO_4)_2$	ZrO_2	$100\ ZrO_2 : Zr(SO_4)_2$
2,02357	0,87785	43,381
2,6185	1,1354	43,360
2,27709	0,98713	43,350
2,21645	0,96152	43,385
1,75358	0,76107	43,402
1,64065	0,7120	43,397
2,33255	1,01143	43,361
1,81105	0,78485	43,337
	Mittel:	43,372

Der mittlere Fehler der Versuchsreihe beträgt nur $\pm 0{,}020$. Aus dem Verhältnis $ZrO_2 : 2SO_3 = 43{,}372 : 56{,}628$ ergibt sich das Atomgewicht

Zr = 90,656.

Bemerkung. Trotz der großen Sorgfalt, die Bailey bei seinen Versuchen angewandt hat und, obwohl er fand, daß das Gewicht des Zirkonsulfats bei 400° konstant bleibt, sind in seinen Versuchen Fehlerquellen enthalten, die durch die Wahl des Sulfats zur Atomgewichtsbestimmung bedingt sind. Das Zirkonsulfat ist eine Verbindung einer verhältnismäßig schwachen Base mit Schwefelsäure. Ich fand beim Studium des Cerosulfats, dessen Base viel stärker ist als die Zirkonerde, daß beim Versuche, das neutrale Salz völlig zu entwässern, entweder ein geringer Teil von Wasser beim Salz zurückbleibt, oder daß mit den letzten Spuren Wasser bereits eine Spur Schwefelsäure entweicht. Versuche, die ich mit Zirkonsulfat angestellt habe, zeigten, daß die beim Cerosulfat beobachteten Erscheinungen in noch viel höherem Grade auftreten, was auch theoretisch begreiflich ist. Aus diesem Grunde halte ich das auf 400° erhitzte Zirkonsulfat nicht für ganz wasserfrei und,

falls das Gewicht des sehr hygroskopischen Zirkondioxyds nicht zu hoch gefunden wurde, muß man annehmen, daß das von Bailey bestimmte Atomgewicht etwas zu niedrig ist.

Dem mittleren Fehler im Prozentgehalt des Sulfats an Zirkonerde von 43,372 ± 0,020 entspricht eine Unsicherheit des Atomgewichts von Zr = 90,656 ± 0,100.

6. Venable[9]), 1898, ging bei der Atomgewichtsbestimmung von dem Oxychlorid aus, von dem er annahm, daß ihm die konstante und genaue Zusammensetzung $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$ zukommt. Er erhielt diese Verbindung durch Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure und trocknete sie im Chlorwasserstoffgasstrome bei 100—125° ohne Wasserverlust. Das Oxychlorid wurde in Wasser gelöst, im Platintiegel zur Trockne eingedampft und stark geglüht. Dabei hinterbleibt reine, chlorfreie Zirkonerde.

Bemerkung. Es ist fraglich, ob nicht, wie dies Thorpe beim Glühen des Abdampfrückstandes einer wässerigen Lösung von Titantetrachlorid beobachtete (siehe Atomgewicht des Titans) auch beim Glühen des Zirkonoxychlorids, ohne vorherige Behandlung mit Ammoniak, sich etwas Chlorid oder Oxychlorid verflüchtigt, was zu einem zu niedrigen Atomgewicht führen würde.

Venable führte zehn Versuche aus, welche folgende Resultate in g und das danebenstehende Verhältnis $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O : ZrO_2 = 100 : x$ ergaben.

$ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$	ZrO_2	Verhältnis
5,25762	2,78450	52,961
3,53994	1,87550	52,981
3,25036	1,72435	53,051
1,52245	0,80708	53,012
1,98802	1,58274	52,969
2,11371	1,11920	52,949
2,38139	1,26161	52,978
1,90285	1,00958	53,055
2,61847	1,38658	52,954
1,07347	0,56840	52,951
	Mittel:	52,986

Aus dem Verhältnis $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O : ZrO_2 = 100 : 52,986$ ergibt sich mit den modernen, auf Ag = 107,883 bezogenen Atomgewichten das Atomgewicht des Zirkoniums **Zr = 90,803**.

Die Genauigkeit dieser Zahl ist aber geringer, als man von einer, nach so einfacher Methode, wie die hier angewandte ausgeführten modernen Untersuchung unter der Voraussetzung, daß die oben vermutete Nebenreaktion nicht auftritt, erwarten würde. In der Tat entsprechen den extremen Resultaten der Versuche 6 und 9, die 52,949—53,055 Proz. ZrO_2 (Diff. = 0,106) ergeben haben, die extremen Werte Zr = 90,63—91,14 (Diff. = 0,51). Die mittleren Fehler des Verhältnisses und des Atomgewichtswertes betragen 52,986 ± 0,032 und Zr = 90,803 ± 0,158.

Es ist zu bedauern, daß Venable, der die vorliegende Untersuchung als eine vorläufige betrachtet, weitere definitive Versuche nicht publiziert hat.

Seit 1898 ist keine weitere Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums ausgeführt worden.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Zr (O = 16, Ag = 107,883)
Berzelius	1825	$ZrO_2 : 2SO_3$	88,5
Hermann	1844	Analyse des $ZrCl_4$	89,6
Marignac	1860	$K_2ZrF_6 : ZrO_2$	90,02
		$K_2ZrF_6 : K_2SO_4$	91,55
		$K_2SO_4 : ZrO_2$	90,68
		Mittelwert der drei Versuchsreihen	90,75
Weibull	1881—82	$ZrO_2 : 2SO_3$	89,55
		$ZrO_2 : 2SeO_3$	90,81
Bailey	1890	$ZrO_2 : 2SO_3$	90,66*
Venable	1898	$ZrOCl_2 : ZrO_2$	90,80*
		Mittelwert von Bailey und Venable	90,73**

Schlußfolgerung. Den endgültigen Wert für das Atomgewicht des Zirkoniums können wir nur aus den zwei mit einem * bezeichneten Werten von Bailey und von Venable ableiten, denn nur ihre Untersuchungen besitzen eine einigermaßen moderne Genauigkeit. Der dritte Wert von Marignac, Zr = 90,68, sowie sein Mittelwert Zr = 90,75 und der zweite Wert von Weibull können zufälligerweise als bestätigende Werte angesehen werden. Der Mittelwert der beiden besten Zahlen ist Zr = 90,73.

Als Atomgewicht des Zirkoniums nehmen wir den Wert

Zr = 90,7 (III)

an, mit einer Unsicherheit von mindestens einer Einheit der ersten Dezimalstelle.

Die Atomgewichtskommission nimmt seit 1899 unverändert Zr = 90,6 an, was, mit Rücksicht auf das von ihr befolgte Prinzip, eine zu große Genauigkeit ist. Eine moderne Analyse der Zirkonhalogenide wäre sehr erwünscht.

---

1) Deville und Troost, Compt. rend. **45**, 824, 1857.

2) G. Rose, Pogg. Ann. **107**, 1859.

3) Marignac, Oeuvres Complètes I, 687—690, 1860 und in der ausführlicheren Abhandlung Oeuvres Complètes II, 5—46, 1860.

4) Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 126, 1825 und Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., S. 1242.

5) Hermann, Journ. prakt. Chem. **31**, 77, 1844.

6) Marignac, Oeuvres Complètes II, 15, 1860.

7) Weibull, Lund. Årsskrift v. **18**, 1881—1882. Die Werte der mir unzugänglichen Abhandlung entnehme ich Clarke, S. 196.

8) Bailey, Proc. Roy. Soc. **46**, 74, 1890.

9) Venable, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 119, 1898.

Brauner.

Zirkonium. Zr.

Vorkommen. Das Zirkonium ist in seinen Verbindungen auf der Erdoberfläche sehr verbreitet, obwohl es nicht allzu häufig an einem Fundort in größeren Massen vorkommt. Es darf deshalb zu den selteneren Elementen gezählt werden. Abgesehen von einigen Mineralien, die Zirkonium als Hauptbestandteil enthalten, findet sich das Element in kleinen Mengen besonders in den Mineralien, die seltene Erden führen.

Baddeleyit (Brazilit) ist das natürlich vorkommende Zirkoniumdioxyd, ZrO_2, von Hussak[89]) 1892 im Süden des brasilianischen Staates São Paulo gefunden und 1893 von Fletcher[93]) unter den von Baddeley aus den Edelsteingruben von Rakwana auf Ceylon mitgebrachten Mineralien entdeckt. Eine Analyse des brasilianischen Vorkommens durch Blomstrand ergab: ZrO_2: 96,52; SiO_2: 0,70; Al_2O_3: 0,43; Fe_2O_3: 0,41; CaO: 0,55; MgO: 0,10; Alkali: 0,42; Glühverlust: 0,39. Das Mineral ist schwarz, undurchsichtig. D = 6,025. Kristallsystem monoklin. Vor einigen Jahren wurde die freie Zirkonerde in großen Lagern in Brasilien (Poços de Caldas bei S. Paulo) aufgefunden und von Hussak, Reitinger[126]) u. a. in mineralogischer und chemischer Richtung untersucht; sie kommt in verschiedenen Varietäten vor; die reinste Sorte bildet glänzende, nierenartige Stücke von glaskopfartigem Aussehen. Am häufigsten finden sie sich als sog. Bruchstein, welcher hellgrau bis braun gefärbt ist, außerdem in Form eines rund geschliffenen Geröllsteins[148]). Die kristallinischen glaskopfartigen Gebilde haben folgende Zusammensetzung:

ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	$ZrSiO_4$
94,12	0,98	3,21	0,43	1,98 Proz.

Die schwarze Färbung solcher Stücke wird nicht durch fein verteiltes Eisen, sondern wahrscheinlich durch Titan verursacht. Das spez. Gew. beträgt 5,41 (Wedekind[160])). In den letzten zwei Jahren ist in Brasilien Zirkonoxyd auch anstehend in großen Mengen gefunden worden; es kommt pulverisiert als gelbes bis braunes Pulver in den Handel. Weiß[169]) gibt u. a. folgende Analyse:

ZrO_2	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3
88,09	7,39	0,74	3,78 Proz.

In derselben Abhandlung von Weiß finden sich sehr eingehende Untersuchungen über die Nebenbestandteile und Verunreinigungen der natürlichen Zirkonerde, gestützt insbesondere durch spektrographische Prüfungen von G. Eberhard; es ergibt sich, daß das Zirkonium von kleinen Mengen seltener Erden, besonders von Ceriterden, begleitet wird; auch Skandium ist nachweisbar; ebenso Vanadin und Niob.

Die brasilianische Zirkonerde ist sehr schwach radioaktiv; beim Glühen und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Vakuum gibt sie Gase ab, darunter Argon und Helium (Antropoff[161]).

Weiter verbreitet sind noch die Zirkoniumsilicate, in denen häufig auch Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure vorkommt.

Zirkon, $ZrSiO_4$ (Nebenbestandteile: Si, Ca, Fe). Dieses Mineral kommt makroskopisch in eingewachsenen Kristallen in Eläolithsyeniten, in Graniten und Syeniten, im körnigen Kalk, im Amphibolit, in Basalten usw. vor. Lose in edelsteinführenden Sanden, besonders der Gold- und Diamantvorkommen. Mikroskopisch ist der Zirkon in Gesteinen und Felsarten ungemein verbreitet. Er kristallisiert in säulenförmigen oder pyramidalen Kristallen des tetragonalen Systems, isomorph mit Zinnstein, Rutil, Polianit, Thorit. Sie sind meist in roten, gelben, grauen und grünen Tönen gefärbt, doch kommen auch farblose Varietäten vor. Die durchsichtigen orangegelben und roten Zirkone werden meist Hyacinthe (Jargone) genannt; sie finden als Halbedelsteine Verwendung, Härte 7—8; D = 4,4 — 4,7. Als sekundär veränderte Zirkone sind anzusehen die Mineralien: Malakon, Cyrtolith (Alvit) — Yttererden und häufig auch Thorium enthaltend —, ferner Tachyasphaltit, Ostranit, Oerstedit und Auerbachit. Der bei Hitteroe und Arendal in Norwegen gefundene Malakon ist besonders dadurch bemerkenswert, daß er nach den Untersuchungen von Ramsay[116a]), Kitchin und Winterson[151a]) und von Cumming[162]) radioaktiv ist, wie die natürliche Zirkonerde (s. oben), und beim Erhitzen Helium und Argon abgibt. — Metasilicate sind Låvenit, Rosenbuschit und Wöhlerit; ihrer Zusammensetzung nach sind sie anzusehen als Doppelverbindungen von Natriumfluoroxyzirkonaten mit Calciumsilicat; außerdem ist ein Teil der SiO_2 bzw. ZrO_2 in ihnen durch Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure ersetzt. Außerdem sind von solchen Mineralien, in denen Zirkon wesentlicher Bestandteil ist, noch zu nennen: Zirkelit, ein von Hussak 1894 in Brasilien entdecktes Zirkontitanat, welches auch erheblichere Mengen Thorium und seltene Erden enthält, Katapleït, ein in Norwegen und auf Grönland selten vorkommendes Natrium-Calcium-Zirkonsilicat, Elpidit, ein in Grönland häufigeres Natrium-Zirkonsilicat, Eudialyt (Eukolit), am verbreitetsten in Grönland, ferner in Norwegen, Rußland und in den Vereinigten Staaten vorkommend, ein Natrium-Zirkonchlorosilicat, das auch stets einige Prozente Ceriterden enthält, Polymignyt, in Norwegen äußerst selten, ZrO_2, TiO_2, SiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, ThO_2, CaO, Cerit- und Yttererden enthaltend. — Als Nebenbestandteil kommt das Zirkonium wohl in fast allen Mineralien vor, die seltene Erden enthalten, so fand man es in kleineren Mengen im Cerit, Monazitsand, Xenotim, Fergusonit, Samarskit, Euxenit, ferner in den Tantal- und Niobmineralien, die die Familie der Columbite bilden, im Uranpecherz usw.

Geschichtliches. Das Oxyd des Zirkoniums, die Zirkonerde, wurde im Jahre 1789 von Klaproth[1, 2, 3, 4]) aus dem Zirkon von Ceylon, 1795 aus dem „Hyacinth“ isoliert (Hyacintherde). 1797 bestätigten Guyton de Morveau und Vauquelin Klaproths Entdeckung. Während Berzelius[5]) im Jahre 1818 zuerst die Analogien der Zirkonerde mit der Tonerde (Al_2O_3) hervorhob, wies Pfaff[6]) im Jahre 1820 den Isomorphismus des Zirkons mit der natürlich vorkommenden Titansäure, dem Rutil, nach. Stromeyer[9]) fand dann im Jahre 1822 das Zirkonium auch im Eudialyt. Zahlreiche Untersuchungen von Berzelius[10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18]) aus den Jahren 1824 bis 1835 lehrten zuerst

die Verbindungen des Elementes kennen. Im Jahre 1845 sprach Svanberg[23]) die Ansicht aus, die Zirkonerde enthalte die Oxyde dreier verschiedener Elemente, von denen er das eine „Norium" nannte; eine in gewissen Beziehungen ähnliche Erde wollte Sjögren[24, 26]) im Katapleit gefunden haben; jedoch ergaben Berzelius'[27]) Versuche, die sich besonders auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Atomgewichts stützten, keine Verschiedenheiten für die aus verschiedenen Mineralien isolierten Erden. Marignac[40]) wies endgültig nach, daß Svanberg durch die Anwesenheit von Verunreinigungen irregeführt worden war, und daß die Zirkonerde als einheitlich anzusehen sei. Zu demselben Resultat kam Hermann[46]). Spätere Annahmen von Sorby[49]) und Forbes[49a]) über die Gegenwart einer neuen Erde „Jargonia" in gewissen Zirkonen von Ceylon stützten sich auf die Beobachtung eines charakteristischen Absorptionsspektrums in diesen Mineralien, das jedoch auf die Anwesenheit von Uran zurückgeführt werden konnte.

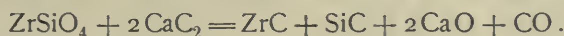
Gewinnungs- und Reinigungsmethoden. Zum Zwecke der Darstellung reiner Zirkoniumverbindungen ging man bisher meist vom Mineral Zirkon aus. Für den Aufschluß dieses Silicats finden sich mannigfache Vorschriften. Hauptsächlich werden drei verschiedene Methoden empfohlen, nämlich: 1. die Zersetzung mit Alkalicarbonaten oder Hydraten, 2. mit Flußsäure oder Fluoriden, 3. der Aufschluß mit Kaliumbisulfat, 4. die Überführung in Carbid im elektrischen Ofen. Da der Zirkon sehr schwer pulverisierbar ist, halten es einige Autoren für vorteilhaft, ihn vorher in Stücken zu glühen und dann in kaltes Wasser zu werfen[81]), oder, wie Linnemann[69]) vorschreibt, ihn den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure auszusetzen. Der Aufschluß mit Natriumcarbonat — etwa der vierfachen Menge — geschieht am besten in einem Kohle- oder Graphittiegel, der sich in einem größeren hessischen Tiegel befindet. Der Zwischenraum ist mit Kohlepulver ausgefüllt. Die Temperatur ist möglichst zu steigern. Schwerer gelingt der Aufschluß mit Kaliumcarbonat*). — Auch mit Ätznatron läßt sich der Zirkon aufschließen[15]). Linnemann verwendet mit Vorteil ein Gemisch von Ätznatron mit Natriumfluorid, indem er 25 g des Minerals mit 100 g NaOH und 10 g NaF im Silbertiegel schmilzt[69]). Nach Venable soll man das Pulver vor dem Aufschluß mit Salzsäure auskochen[90]), wodurch der größte Teil des verunreinigenden Zinns und Eisens herausgelöst werden soll. Dieselbe vorbereitende Operation empfahl schon Marignac[40]), welcher zuerst eingehende Mitteilungen über die Zersetzung des Zirkons mit Kaliumbifluorid machte, nachdem bereits H. Rose[20]) und Potyka[36]) auf die Brauchbarkeit des Ammoniumbifluorids hingewiesen hatten. Nach Marignac wird das Mineral, welches nicht allzu fein gepulvert zu werden braucht, mit der 2- bis 3fachen Menge Kaliumbifluorid in Platinschalen geschmolzen, wodurch es in kurzer Zeit vollkommen zersetzt wird. Hornberger empfiehlt den Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure[61]), während Franz Kaliumbisulfat empfahl[50]), wenn es sich um die Verarbeitung größerer Mineralmengen handelt.

Die weitere Verarbeitung auf reines Zirkondioxyd gestaltet sich je nach der angewandten Aufschlußmethode verschieden. Behandelt man die durch Zersetzen mit Na_2CO_3 oder NaOH erhaltene Schmelze mit Wasser, so bleibt ein kristallinisches Pulver von unlöslichem Natriumzirkonat zurück, das man

*) Siehe die Angaben hierüber bei Böhm, Darstellung der seltenen Erden. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1905. Bd. II, S. 112.

auswäscht und in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst, worauf man das Zirkonsäurehydrat mit Ammoniak fällt. Die beim Aufschluß mit Fluorid erhaltene Schmelze wird mit flußsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei das gebildete Kaliumfluozirkonat leicht in Lösung geht, während Fluosilicat zurückbleibt. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten und Eindampfen das Fluozirkonat vollständig und fast rein ab; es kann durch Umkristallisieren völlig gereinigt werden. Durch Einwirkung von Schwefelsäure erhält man schließlich das Sulfat.

Die Eliminierung der Kieselsäure aus dem Zirkon gelingt auch mit Hilfe der Temperatur des elektrischen Lichtbogens. Zu diesem Zwecke wird das Mineral nach Troost[95]) mit Kohle gemischt zu kleinen Zylindern komprimiert. Diese werden in Kohlensäureatmosphäre dem Lichtbogen (30 Amp. und 120 Volt) ausgesetzt. Der Rückstand enthält noch etwa 1 bis 1,5 Proz. SiO_2. Ähnlich verfahren Moissan und Lengfeld[103]), indem sie das Zirkon-Kohlegemisch im Kohletiegel mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 40 Volt erhitzen. Unter diesen Bedingungen bleibt ein geschmolzenes Zirkoniumcarbid zurück, welches im Chlorstrome erhitzt wird. Das so entstehende rohe, eisenhaltige Chlorid wird aus kochender konzentrierter Salzsäure in der Form des Oxychlorids umkristallisiert, dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, worauf die filtrierte Lösung mit Ammoniak gefällt wird. — Eine Modifikation dieses Verfahrens beschrieb Renaux[118]), der als Reduktionsmittel Calciumcarbid anwandte, so zwar, daß das Mineral mit Kalk und Kohle gemengt im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Das so erhaltene rohe Carbid wird durch sukzessive Behandlung mit Säuren und Alkalien gereinigt und durch Erhitzen im Chlorstrome in Chlorid verwandelt. — Wedekind[121]) arbeitete diese Methode weiter aus. Nach ihm mischt man 20 Teile des Minerals mit 12 Teilen Kalk (aus Marmor) und erhitzt in zylindrischen Kohletiegeln im elektrischen Ofen mit einem Strome von 1000 Amp. und 50 Volt etwa 7 Minuten. Man bedeckt dann mit Graphitdeckeln und wirft den Inhalt nach dem Erkalten in Wasser. Das Carbid wird mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und vorsichtig portionsweise in lauwarmes Königswasser eingetragen. Die Ausbeuten sind hierbei schwankend. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:



$$ZrSiO_4 + 2\,CaC_2 = ZrC + SiC + 2\,CaO + CO\,.$$

Das Siliciumcarbid verflüchtigt sich dabei vollständig.

Die nach den geschilderten Aufschlußverfahren gewonnene Zirkonsäure ist im allgemeinen noch nicht völlig rein, und zwar haftet ihr vor allem das Eisen mit besonderer Hartnäckigkeit an. Zu seiner Abscheidung sind eine größere Reihe von Vorschlägen gemacht worden, von denen einige erwähnt seien: Hermann[47]) und Stromeyer[37]) haben das ursprünglich für die Scheidung von Eisen und Aluminium von Chancel[34]) ausgebildete Verfahren mit Erfolg auf die Trennung des Eisens vom Zirkonium übertragen. Hiernach wird der sehr verdünnten Lösung des eisenhaltigen Hydroxyds in Salzsäure in der Kälte Natriumthiosulfat zugegeben und dann gekocht; es scheidet sich eisenfreies Zirkoniumhydroxyd, mit Schwefel gemengt, ab, während schweflige Säure entweicht. — Auch kann man nach Angaben von Berthier[21]) eisenhaltiges Zirkonium mit Ammoniak unter Zusatz von Schwefelammonium fällen und dann das Eisensulfid mit schwefliger Säure in Lösung bringen. — Ferner kann man durch Kochen des Hydroxyds mit Oxalsäure Zirkoniumoxalat fällen

und Eisen in Lösung bringen [7]); jedoch ist ein Überschuß an Oxalsäure zu vermeiden, da sie Zirkoniumoxalat löst. Verhältnismäßig einfach gelingt die Befreiung des Zirkoniums vom Eisen durch Umkristallisieren des Oxychlorids aus heißer konzentrierter Salzsäure, ein Verfahren, das schon von Chevreul [8]) und von Hermann [22]), später von Venable [85, 97, 102]) und Bailey [81]) empfohlen wurde. — Man erhält so das Oxychlorid in farblosen Nadeln. Nach neueren Mitteilungen von Wedekind [121]) bewährt sich für den gedachten Zweck besonders eine von Berzelius [10]) angegebene modifizierte Methode, nach der das Eisen aus der ammoniakalisch-weinsauren Lösung mit Schwefelammonium entfernt wird. Das abgeschiedene Schwefeleisen wird nicht gewaschen, das Filtrat wird angesäuert, filtriert, bzw. eingeengt und nach dem Abkühlen mit überschüssigem Hydroperoxyd versetzt, wobei reines Zirkoniumperoxyd ausfällt.

Zu erwähnen ist ferner eine weitere Methode von Berzelius, die auf der Fällung neutraler Zirkoniumlösungen mit einer heiß gesättigten Kaliumsulfatlösung beruht. Unter diesen Umständen soll ein basisches Sulfat eisenfrei ausfallen. Für die Entfernung geringer Verunreinigungen empfahl Hauser [131]) wasserfreies Zirkoniumsulfat — erhalten durch Abrauchen von ZrO_2 mit Schwefelsäure bei 370—380° — in Wasser (1 : 15) zu lösen und bei 39—40° zu hydrolysieren. Es scheiden sich allmählich 75 Proz. der angewandten Menge in Form des kristallisierten basischen Sulfats $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ ab. Auch empfiehlt Hauser [144]) an anderer Stelle das neutrale Sulfat wiederholt aus konzentrierter Kaliumsulfatlösung umzukristallisieren.

Sehr einfach gestaltet sich der Aufschluß kleinerer Mengen der in Brasilien vorkommenden natürlichen Zirkonerde, die nach Wedekind [148]) durch Abrauchen mit Schwefelsäure leicht in lösliche Form übergeführt werden kann und die wohl in Zukunft das Hauptausgangsmaterial zur Gewinnung der Zirkoniumverbindungen werden dürfte. Eingehende Studien über die Aufschließung und Reinigung der natürlichen Zirkonerde finden sich bei Weiß und Lehmann [167, 169]). Am schnellsten und vollständigsten führt der Aufschluß mit Kaliumbifluorid (nach Marignac, s. o.) zum Ziele; doch verflüchtigt sich hierbei das Silicium und ein beträchtlicher Teil des Titans. Für die Verarbeitung großer Mengen eignet sich sehr gut Schmelzen mit Natriumbisulfat (der 5- bis 6fachen Menge). Über die weitere Aufarbeitung und Reinigung siehe bei Weiß [169]).

Darstellung des metallischen Zirkoniums. Das charakteristische Auftreten verschiedener Modifikationen, das bei allen näher untersuchten Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems beobachtet wird, findet sich auch beim Zirkonium wieder. Man kennt das Metall in amorpher und kristallisierter Form. Ob die Annahme einer graphitartigen Modifikation berechtigt ist, läßt sich mit Sicherheit noch nicht sagen.

Die älteren Methoden, die zur Gewinnung des metallischen Zirkoniums angegeben worden sind, haben wohl niemals zur Bildung von reinem Metall geführt; es ist vielmehr nach neueren Erfahrungen anzunehmen, daß die früher beschriebenen Produkte mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Kohlenstoffverbindungen, teilweise auch mit Metallegierungen mehr oder weniger verunreinigt waren. Amorphes Zirkonium wurde im Jahre 1824 zuerst von Berzelius [10]) durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Zirkoniumkaliumfluorid dargestellt, während Troost [43]) den Dampf des Chlorids mit Natrium oder Magnesium reduzierte. Nach den neuesten eingehenden Untersuchungen von

Weiß und Neumann[168]) führt die Erhitzung von Kaliumzirkoniumfluorid (60 g) mit umgeschmolzenem Natrium (20—22 g) unter einer Deckschicht von KCl in Eisenzylindern nach Reinigung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure zu einem amorphen Metall mit einem Metallgehalte von 93—96 Proz. — Auch die Einwirkung von Aluminium (1,5 Teile) auf Zirkoniumkaliumfluorid im Kohletiegel soll bei „Eisenschmelzhitze" zur Bildung von metallischem Zirkonium führen*). Auf diese Weise erhält man es in kristallisiertem Zustande. Bei höherer Temperatur soll sich fast ausschließlich eine Aluminiumlegierung bilden. Ebenso erhält man nach Troost kristallisiertes Zirkonium durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelfluorids, während durch Einwirkung von Eisen auf Natriumzirkonat bei „Kupferschmelzhitze" stahlgraue Blättchen der „graphitartigen Modifikation" entstehen sollen. Franz gibt an, daß für die Reduktion des Zirkoniumkaliumfluorids mit Aluminium nur das Salz $ZrF_4 \cdot 3KF$, nicht aber die Verbindung $ZrF_4 \cdot 2KF$ geeignet sei. Führt man den Prozeß im elektrischen Ofen aus, indem man mit einem Strome von 90—100 Amp. und 30—35 Volt 5—6 Min. erhitzt, so erhält man nach Wedekind[132]) einen Regulus, der nach dem Behandeln mit Salzsäure wahrscheinlich reguläre Blättchen einer Zirkonium-Aluminiumlegierung ($ZrAl_2$?) hinterläßt. Letztere ist außerordentlich widerstandsfähig, sie oxydiert sich nicht beim Erhitzen auf dem Gebläse und wird von Säuren und Laugen nicht angegriffen. Schmilzt man die Legierung in einem Quarzrohr durch elektrische Heizung zwischen Platinelektroden, so verliert sie einen Teil des Aluminiums, ohne vollständig in Zirkoniummetall überzugehen. Weiß und Neumann[168]) erhielten beim Schmelzen von Kaliumzirkoniumfluorid mit Aluminium im Graphittiegel nach Reinigung mit NaOH, HCl, H_2O, Alkohol und Äther dünne Blättchen einer Aluminiumlegierung mit 27 Proz. Al. Läßt man zwischen Stiften aus dieser Legierung als Elektroden den elektrischen Lichtbogen in verdünntem Wasserstoff übergehen, so schmilzt das Metall, und der Aluminiumgehalt geht auf 8,5 Proz. Al herunter. Wirksamer erscheint die Reduktion des Zirkoniumkaliumfluorids mit Magnesium im elektrischen Ofen zu sein. Wedekind erhielt auf diesem Wege ein Metall, das 94 Proz. Zr enthielt.

Eine größere Reihe von Versuchen beschäftigt sich mit der Darstellung des Metalls aus dem Oxyd durch Reduktion mittels Magnesium oder Aluminium. Phipson[45]) erhielt durch Einwirkung von Magnesium auf Zirkoniumdioxyd und Auslaugen des entstandenen Produkts mit HCl ein amorphes Pulver, das er für das reine Metall hielt, während Dennis und Spencer[105]) als Resultat der Reaktion $ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO$ hauptsächlich ein niederes Oxyd ZrO erhalten haben wollen. Bei derselben Einwirkung erhielt Cl. Winkler[86]), als er das Oxyd mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhitzte, ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff ZrH_2 mit unveränderter Zirkonerde. — Neuerdings wurde die Reduktion mit Magnesium durch Wedekind[145]) eingehend studiert. Durch Erhitzen des Oxyds mit Magnesiumpulver (40 Proz. mehr als die berechnete Menge) im Nickeltiegel auf dem Gebläse bis zum Eintreten der Reaktion wurde eine braune Masse erhalten, die nach dem Auslaugen mit Chlorammoniumlösung und Salzsäure beim Auswaschen in kleinen Mengen in kolloidalem Zustande das Filter passierte und so eine im durchfallenden Lichte tiefblaue Lösung bildete. Der

*) Verunreinigt nach Troost durch 1,29 Proz. Al und 0,55 Proz. Si.

unlösliche Rückstand bestand aus Zirkoniumnitrid Zr_2N_3. — Es scheint demnach, daß die Reduktion mit Magnesium unter keinen Umständen zum reinen Metall führt. Auch die Einwirkung von Aluminium ergibt nach Wedekind kein gutes Resultat, da das Metall nicht von dem beigemengten Aluminiumoxyd befreit werden kann und die Temperaturerhöhung nicht genügt, um es zum Schmelzen zu bringen.

Bei einer weiteren Reihe von Reduktionsversuchen wird die Temperatur des elektrischen Lichtbogens benutzt. Bei der Reduktion des Zirkoniumoxyds mit Kohle im elektrischen Ofen hängt das Resultat, wie Moissan[96]) gezeigt hat, von der Menge des angewandten Reduktionsmittels ab. Mit wenig Kohle erhält man einen Regulus des Metalls, der aber wechselnde Mengen Oxyd enthält, während ein Überschuß von Kohle zunächst ein Carbid liefert, dem man dann durch erneutes Schmelzen mit einem Überschuß von ZrO_2 den Kohlenstoff entziehen kann. Auf ganz ähnliche Weise hat auch Troost[94]) geschmolzenes metallisches Zirkonium im elektrischen Ofen dargestellt. Nach Greenwood[163]) beginnt die Reduktion des Zirkoniumoxyds mit Kohle bei 1400°. — Die Einwirkung von Bor auf ZrO_2 im Kohleschiff im elektrischen Ofen führt je nach der angewandten Menge des Reduktionsmittels zu verschiedenen regulinischen Produkten: kohlehaltigen Boriden oder Borocarbiden, während Silicium, im Überschuß angewandt, ein wohl charakterisiertes Silicid bildet[122]).

Chemisch reines metallisches Zirkonium haben neuerdings zum erstenmal Weiß und Neumann[168]) dargestellt, indem sie von käuflichem Zirkonium mit 97—98 Proz. Metallgehalt ausgingen, dieses in Stifte preßten und zwischen ihnen in einem Vakuumofen bei einem Elektrodenabstand von 2—3 mm in auf 10—11 mm Druck verdünntem Wasserstoff den Lichtbogen übergehen ließen. Das Metall schmilzt dabei in Tropfen ab. Die Analyse ergab: 1. 99,79, 2. 100,23, 3. 99,84 Proz. Zr.

Eigenschaften des metallischen Zirkoniums. Das amorphe Zirkonium, aus Zirkoniumkaliumfluorid und metallischem Kalium dargestellt, ist ein schwarzes, kohleähnliches Pulver, welches, wie Berzelius angibt, die Elektrizität sehr schlecht leitet. — Nach Weiß und Neumann zeigt das geschmolzene Zirkonium Anlauffarben; zertrümmerte Stücke weisen lebhaften Metallglanz auf. Die Härte liegt zwischen 7 und 8; Quarz wird noch geritzt, Topas dagegen nicht mehr. Hiernach hat das Zirkonium eine wesentlich geringere Härte als Moissan[96]) angibt; dieser Widerspruch ist wahrscheinlich auf einen Carbidgehalt des von Moissan dargestellten Metalls zurückzuführen. Das Metall ist spröde und läßt sich leicht in Stücke zerschlagen. Für das spez. Gew. geben Troost[43]) und Moissan[96]) die viel zu niedrigen Werte 4,15 bzw. 4,25 an, die ihre Erklärung in einem Aluminium- resp. Kohlenstoffgehalt des Metalls finden. Wedekind fand an mehrmals umgeschmolzenem Metall einen fast um $2\,{}^1/_2$ Einheiten höheren Wert; Weiß und Neumann bestimmen in Übereinstimmung hiermit das spez. Gew. bei 18,1° zu 6,4. Das Atomvolumen ist dann 14,2. Vgl. auch Wedekind und Lewis (Proc. Chem. Soc. **24**, 170, 1908). Die spez. Wärme ist nach Mixter und Dana[57]) 0,06660, nach Weiß und Neumann 0,0804; nach letzteren ergibt sich für die Atomwärme des regulinischen Zirkoniums der Wert 7,3; das Element würde also wie das ihm nahe verwandte Silicium dem Dulong-Petitschen Gesetz nur sehr ungenau folgen. Wedekind und Lewis finden die niedrigeren Werte 6,1 und 6,8; doch sind diese an unreinem Material gemessen. Das Funken-

spektrum des Zirkoniums im sichtbaren Gebiet wurde von Thalén[48]) (vgl. Troost und Hautefeuille[53])), im ultravioletten von Exner und Haschek durchmessen[110]) (Präparat von Moissan). Messungen des Bogenspektrums finden sich bei Exner und Haschek (Wellenlängenintervall von 3000 bis 4700 $\mu\mu$), bei Lockyer[65]) (3900 bis 4000 $\mu\mu$) und bei Rowland und Harrison[111]). Das Absorptionsspektrum im ultravioletten Teile studierte Soret[63]). — Das Zirkonium gehört zu den paramagnetischen Elementen[117]).

Gegen Säuren ist Zirkonium sehr widerstandsfähig, es wird selbst in der Wärme von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nur wenig angegriffen, dagegen wirkt Königswasser energisch ein. Das geeignetste Lösungsmittel ist Fluorwasserstoffsäure, die auch in verdünntem Zustande in der Kälte leicht löst. — Gegenüber Sauerstoff ist das amorphe Metall ziemlich aktiv — es brennt unterhalb Rotglut und soll nach der Angabe von Berzelius pyrophorisch werden, wenn man es erst im Vakuum erhitzt und dann der Einwirkung der Luft aussetzt. Das kristallisierte Metall beginnt erst bei Weißglut sich zu oxydieren und verbrennt vollständig nur bei der Temperatur des Knallgasgebläses. Gepulvert verglüht das reine geschmolzene Metall im Sauerstoffstrome schon bei beginnender Rotglut, ohne sich vollständig zu oxydieren; es entsteht hierbei wahrscheinlich ein Gemenge des normalen Oxyds mit einem niedrigeren (siehe Zr_2O_3). Die Verbrennungswärme von reinem geschmolzenem Zirkonium beträgt pro Äquivalent 44,56 Cal (Weiß und Neumann[168])). Mit Chlorgas reagiert es bei dunkler Rotglut unter Bildung von $ZrCl_4$, gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird bei dunkler Rotglut zersetzt, schmelzendes Kali oxydiert das Metall unter Entbindung von Wasserstoff. Über das Verhalten des Zirkoniums zu Wasserstoff, Bor, Silicium, Kohlenstoff usw. siehe unter den betr. Verbindungen.

Die Wertigkeit des Zirkoniums. Das Zirkonium bildet nur eine Verbindungsreihe, in der es vierwertig auftritt. Berzelius[10]) gab dem Oxyd zuerst die Formel Zr_2O_3, gestützt auf irrtümlich interpretierte Analysen der beiden Kaliumdoppelfluoride; Hermann[22]) vertrat dieselbe Ansicht. Daneben begegnet man in der ältesten Literatur der Formel ZrO. Diese Entwicklung ging parallel mit der wechselnden Auffassung über die Zusammensetzung der Kieselsäure, deren Analogie mit der Zirkonsäure bereits Berzelius erkannt hatte. Ausschlaggebend für die Annahme der Vierwertigkeit war schließlich die Bestimmung der Dampfdichte des Chlorids durch Deville und Troost[32]), die unzweideutig zur Formel $ZrCl_4$ führte. Bestätigt wurde diese Feststellung durch chemische Untersuchungen von Marignac[40]), die sich auf die vollkommene Analogie der Fluosilicate, Fluotitanate, Fluostannate und Fluozirkonate erstreckten. Vgl. auch die kristallographischen Argumente von G. Rose[38]).

Allgemeiner Charakter und Stellung des Zirkoniums im periodischen System der Elemente. Das Zirkonium harmoniert in seinen Eigenschaften durchaus mit der Stellung, die es im periodischen System zwischen dem Titan und dem Cer einnimmt. Das Metall hat wie das Titan die ausgesprochene Neigung, sich mit Sauerstoff, mit Stickstoff, mit Kohlenstoff und mit anderen Metallen zu verbinden, so daß seine völlige Reindarstellung große Schwierigkeiten bietet und mit Sicherheit überhaupt noch nicht gelungen ist. Charakteristisch ist für das Zirkonium, wie für sämtliche Elemente der vierten Gruppe, das Auftreten polymorpher Modifikationen beim Metall und beim Oxyd bzw. Hydroxyd. Die nahe Analogie mit den in

der Gruppe benachbarten Elementen äußert sich auch in einer Reihe von Isomorphiebeziehungen. So ist der Zirkon, das natürlich vorkommende Silicat $ZrSiO_4$, isomorph mit dem Thorit, eigentümlicherweise auch isomorph mit den natürlichen Dioxyden, dem Zinnstein SnO_2, dem Rutil TiO_2, dem Polianit MnO_2 und dem Plattnerit PbO_2*). Auf die weitgehende Isomorphie einiger Zirkoniumdoppelfluoride mit den entsprechenden Silico-, Titan- und Stannifluoriden hat zuerst Marignac aufmerksam gemacht. Andererseits finden sich allerdings auch häufig völlig analog zusammengesetzte Verbindungen in der Reihe, die nicht isomorph sind. Dies gilt z. B. von den Zirkonium- und den Thoriumkaliumphosphaten. — Unter den erwähnten Doppelfluoriden, die gut kristallisieren und in zahlreichen Typen auftreten, ist die Verbindungsform R_2ZrF_6 wie auch bei den anderen Gliedern der Gruppe die beständigste. — Das Zirkonium ist ein schwach elektropositives Element, seiner Stellung gemäß positiver als das Titan, negativer als das Cer. Im Einklang mit dieser Mittelstellung innerhalb der Gruppe steht die amphotere Natur seines Hydrooxyds, das wie die Hydroxyde des Siliciums, Titans, Zinns und Bleis sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bildet, die aber wenig beständig sind und leicht hydrolytisch gespalten werden. Neutralsalze des vierwertigen Kations $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sind daher in dissoziierenden Lösungsmitteln nicht beständig, da in solchen Lösungen stets mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse eintritt, deren Zwischenstufen durch das Auftreten basischer Radikale wie ZrO^{II} und $Zr_2O_3{}^{II}$ gekennzeichnet sind. Aus Lösungen von Zirkoniumhydroxyd in wäßriger Salzsäure selbst stärkster Konzentration erhält man z. B. stets das gut kristallisierende Oxychlorid $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, als weiteres Produkt der Hydrolyse das Chlorid $Zr_2O_3Cl_2$. In den Lösungen des Sulfats tritt hierzu noch nachweisbar die Neigung zur Komplexbildung, die zur Bildung von Anionen der Form $[ZrO(SO_4)_2]''$ und $[Zr_2O_3(SO_4)_2]''$ führt. — Die Zirkonate, in denen das Zirkonium als Säurebestandteil fungiert, sind den Silicaten und Titanaten an die Seite zu stellen; auch hier besteht, wenn auch in geringerem Maße, die Neigung zur Bildung von „Polysäuren“, deren Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, und daher in konstanter Zusammensetzung nur aus Schmelzfluß erhalten werden können. Charakteristisch für das Zirkonium wie für die anderen Glieder der vierten Gruppe ist schließlich die ausgesprochene Neigung zur Bildung von Gelen und Solen, eine Erscheinung, die sich nicht nur auf das Hydroxyd, sondern auch auf das Metall selbst erstreckt.

Das Zirkonium wird häufig, ebenso wie das Thorium, zu der Gruppe der seltenen Erden gezählt. Es unterscheidet sich jedoch von den Gliedern der Cerit- und Yttererdengruppe dadurch, daß es ausschließlich vierwertig auftritt, während jene in ihrer stabilen Oxydationsstufe sämtlich dreiwertig sind. Hierdurch wird von vornherein ein wesentlicher Unterschied im ganzen Charakter des Zirkoniums, ebenso wie des Thoriums, bedingt. Hydrolyse und Komplexbildung, Vorgänge, die bei den stark basischen „seltenen Erden im engeren Sinne“ kaum eine Rolle spielen, treten hier in den Vordergrund. Dementsprechend sind diejenigen Reaktionen, welche auf diesen Tendenzen beruhen, in erster Linie geeignet, eine Trennung des Zirkoniums mit dem Thorium von den seltenen Erden zu bewirken. Hierher gehört z. B. die Fällbarkeit mit Natriumthiosulfat, die Löslichkeit des Oxalats in Oxalsäure

*) Es ist auffallend, daß das natürlich vorkommende Zirkoniumdioxyd ZrO_2, der Baddeleyit, nicht ebenfalls tetragonal kristallisiert wie die übrigen Dioxyde, sondern monoklin.

bzw. Ammoniumoxalat, die Fällbarkeit mit Natriumacetat. Auch die Abscheidung des Cers von den anderen Erden basiert bei allen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden auf der Überführung in den vierwertigen Zustand, in dem es dem Zirkonium und Thorium nahe verwandt ist. (Vgl. Bd. III, 1.)

Das analytische Verhalten des Zirkoniums. Wir kennen zwei Reaktionen, die das Zirkonium sowohl von den seltenen Erden im engeren Sinne als auch vom Thorium, dem es sonst in seinem Verhalten sehr ähnelt, unterscheiden: 1. Die Löslichkeit des Oxalats in überschüssiger Oxalsäure[27]), 2. die Löslichkeit des Fluorids in überschüssiger Flußsäure und in Alkalifluoriden[109]). Offenbar beruht dieses abweichende Verhalten des Zirkoniums auf der in seiner negativeren Natur begründeten größeren Neigung zur Komplexbildung. Andere Reaktionen hat das Zirkonium mit dem Thorium gemeinsam; so die Löslichkeit des Oxalats in Alkalioxalaten, die Löslichkeit des Carbonats in Alkalicarbonaten, die Fällbarkeit durch konzentriertes Hydroperoxyd aus neutraler und schwach saurer Lösung, die Fällbarkeit durch Natriumacetat und durch Natriumthiosulfat beim Kochen. Bemerkenswert ist es jedoch, daß in den Lösungen der Zirkoniumsalze, je nach der Natur des Anions in gewissen Fällen Reaktionsbehinderungen auftreten, die teilweise auf den Einfluß hydrolytischer Spaltung, teilweise auf eine eigentümliche Komplexbildung zurückzuführen sind. Während sich z. B. die Lösungen des Chlorids und Nitrats gegen Oxalsäure und Ammoniumoxalat normal verhalten, tritt in Sulfatlösungen eine Fällung mit diesen Reagenzien nicht ein, eine ähnliche Behinderung[67]) erleidet die Reaktion mit Hydroperoxyd.*) — Durch Alkalihydroxyde, KOH, NaOH, NH_4OH, werden die Lösungen der Zirkoniumsalze vollständig gefällt, Kali- und Natronlauge fällen dagegen nicht, wenn Hydroperoxyd zugegen ist, weil sich in diesem Falle lösliche Perzirkonate bilden[125]). Zusatz von Weinsäure hindert die Fällung des Hydroxyds, da sich in diesem Falle komplexe Tartrate bilden.

Zirkoniumsalze werden von Kalium- und Natriumcarbonat gefällt; der Niederschlag von basischem Carbonat ist in einem großen Überschuß von Kaliumcarbonat löslich, leicht löslich ist er in Ammoniumcarbonat. Keine Abscheidung findet statt, wenn man eine Zirkoniumlösung in eine Lösung von Natrium- oder Kaliumdicarbonat eintropfen läßt. — Schließlich kann man die Zirkonerde aus ihren Lösungen durch Zusatz einer gesättigten Kaliumsulfatlösung abscheiden; es kristallisiert ein Kaliumzirkonylsulfat. In dieser Beziehung verhält sie sich also wie Thorerde und die Ceriterden. Auch das in starker Salzsäure schwer lösliche, gut kristallisierende Oxychlorid $ZrO_2Cl_2 \cdot 8H_2O$ eignet sich zur Charakterisierung des Zirkoniums[146, 147]).

Zur Erkennung des Zirkoniums wird eine Prüfung mit Curcumapapier empfohlen, das durch eine Chloridlösung orangerot gefärbt wird. Bei Gegenwart von Eisen und von Titansäure muß vor Anstellung der Probe mit Zink reduziert werden[30]).

Die quantitative Bestimmung des Zirkoniums geschieht stets durch Überführung in das Oxyd, Glühen und Wägen desselben. Die Ausfällung nimmt man mit Ammoniak in der Siedehitze vor. Die Trennung des Zirkoniums von den seltenen Erden dürfte in den meisten Fällen in einer Scheidung des Zirkoniums vom Thorium gipfeln, da es dem letzteren bei allen Reaktionen folgt, die zu dessen Abscheidung benutzt werden. Die

*) Siehe unter Zirkoniumsulfat.

Löslichkeit des Zirkoniumoxalats in überschüssiger Oxalsäure gewährt aber ein Mittel zur Abtrennung des Zirkoniums von allen anderen seltenen Erden; geschieht diese Fällung in mineralsaurer Lösung, so ist allerdings zu berücksichtigen, daß auch die Oxalate der Gruppen der Cerit- und Yttererden unter diesen Umständen zum Teil nicht unerheblich löslich sind. Die Trennung des Zirkoniums vom Thorium erfolgt einfach und genau durch Eindampfen mit Flußsäure oder saurem Kaliumfluorid, wobei sich Thoriumfluorid abscheidet und Zirkonium in Lösung geht[109]. — Größere praktische Bedeutung besitzt die Trennung des Zirkoniums vom Eisen, worauf bereits in dem Kapitel über die „Gewinnungs- und Reinigungsmethoden" hingewiesen wurde. Zum Zwecke der quantitativen Trennung sind eine große Menge von Methoden angegeben worden, auf deren wichtigste hier nur kurz hingewiesen werden kann. Von älteren Methoden kommt hierfür das zuerst von Berzelius angegebene Verfahren in Betracht, nach dem die Zirkon-Eisenlösung mit H_2S reduziert, darauf mit Weinsäure versetzt und mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt wird, wobei Zirkonium — ebenso wie Titan — in Lösung bleibt. Im Filtrate muß vor der Fällung des Zirkoniums die Weinsäure zerstört werden, was nach Dittrich und Pohl am zweckmäßigsten mit Kaliumpersulfat in schwefelsaurer Lösung geschieht[142]. Bailey führte zuerst die Fällung mit konzentriertem Hydroperoxyd in saurer Lösung ein, wobei das Zirkonium als hydratisches Peroxyd ausfällt[73]; vgl. hierzu die Kritik von Geisow und Horkheimer[125]. Die letztgenannten Autoren empfehlen, die verdünnten eisenhaltigen Zirkoniumlösungen mit H_2O_2 zu versetzen, wodurch keine Fällung eintritt, und dann mit Alkali zu übersättigen, wobei das Eisen frei von Zirkonium ausfällt. — Die Methode von Rivot beruht auf der Reduktion der gemischten Oxyde im Wasserstoffstrome, wobei der Gewichtsverlust dem Übergange $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe$ entspricht[25]. Über den Wert dieses Verfahrens siehe bei Daniel und Leberle[128], sowie Gutbier und Hüller[124]. — Zu erwähnen ist ferner die Fällung des Zirkoniums aus der neutralisierten Chloridlösung durch Kochen mit schwefliger Säure, wie sie von Baskerville empfohlen wird[98]. — Atkinson und Smith geben an, daß Zirkonium durch Nitroso-β-naphthol teilweise gefällt wird[101]. Auf dieser Grundlage arbeitete v. Knorre eine Trennungsmethode des Zirkoniums vom Eisen aus, die auf der quantitativen Fällbarkeit des Eisens durch das genannte Reagens bei Anwesenheit von Weinsäure beruht, während Zirkonium unter diesen Umständen nicht mitgefällt wird[138]. — Die Leichtigkeit, mit der man Zirkoniumpräparate durch Abscheidung als Zirkoniumoxychlorid von Eisen befreien kann, führte Matthews zu einer quantitativen Methode, die auf dem Herauslösen des Eisens aus dem Oxychlorid mit gasförmiger Salzsäure und Äther beruht[115] (vgl. Hanriot[92]).

Nach Classen kann man das Eisen aus einer ammoniumoxalathaltigen Lösung leicht elektrolytisch abscheiden[66].

Eine besondere praktische Bedeutung hat ferner die quantitative Trennung des Zirkoniums von der Titansäure, die gewisse Schwierigkeiten bietet. Im allgemeinen folgt die Titansäure der Zirkonsäure bei den angeführten Zirkonium-Eisentrennungen. Nach Pisani soll das Titan in Zirkonium-Titanlösungen durch Reduktion mit Zink reduziert und dann mit Kaliumpermanganat titriert werden[45a]. Streit und Franz halten das Verfahren für ungenau und empfehlen, die gemischte Lösung der Sulfate mit dem gleichen Volum Essigsäure zu kochen, wobei die Titansäure vollständig rein ausfallen

soll[49b]). Nach Bailey kann man das Zirkonium, ebenso wie von Eisen, so auch von Titan, Niob, Tantal, Zinn, durch konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd abscheiden. Diese Verfahren dürften jedoch bei Anwesenheit nur kleiner Mengen von Zr oder Ti, besonders wenn noch andere Metalle zugegen sind, wie Fe, Al, Cr, versagen. Insbesondere für die Analyse von Gesteinen empfehlen Dittrich und Pohl das Titan nach Weller[67]) kolorimetrisch mit Hydroperoxyd in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen, wobei sich die orangerote Färbung proportional dem Titangehalte vertieft, nachdem man zuerst nach der oben angedeuteten Weinsäuremethode Zr und Ti gemeinsam abgeschieden hat[142]). — Schließlich haben Dittrich und Freund gezeigt, daß man Zirkonium und Titan durch Fällung des ersteren mit Ammoniumsalicylat in neutraler kochender Lösung voneinander trennen kann; diese Fällung ist, wenn der Niederschlag noch titanhaltig sein sollte, zu wiederholen[159]).

Zirkoniumhydrid. Bei der Reduktion von Zirkoniumdioxyd (1 Mol) mit Magnesium (1 Mol) im Wasserstoffstrome bleibt nach der Behandlung des Reduktionsproduktes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 0^0 ein schwarzes Pulver zurück, welches bei gelindem Erhitzen verglimmt und dabei ZrO_2 bildet. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um ein Gemenge von Zirkoniumhydrid ZrH_2 mit unverändertem ZrO_2[83, 86]). Reinen Zirkoniumwasserstoff von der Zusammensetzung ZrH_2 erhielten Weiß und Neuman[168]), indem sie Wasserstoff bei Rotglut über metallisches Zirkonium leiteten, als sammetschwarzes Pulver. Es verbrennt im Sauerstoffstrome mit bläulich gefärbter Flamme unter starker Lichtentwicklung zu Zirkoniumsesquioxyd Zr_2O_3; bei Anwendung von komprimiertem Sauerstoff entsteht das Dioxyd.

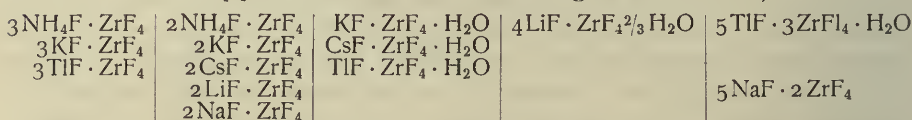
Zirkoniumfluorid. Im wasserfreien Zustande hat Deville[31]) das Fluorid ZrF_4 durch Behandlung von Zirkon und Flußspat mit Chlorwasserstoffgas bei Weißglut erhalten, einfacher entsteht es nach Marignac durch schwaches Glühen von Zirkoniumdioxyd mit 2 Teilen Ammoniumbifluorid. Im ersten Falle erhält man farblose, in Wasser und Säuren unlösliche hexagonale Kristalle, die bei heller Rotglut flüchtig sind, während die zweite Darstellungsweise ein Fluorid liefert, welches in flußsäurehaltigem Wasser leicht löslich ist. Nach Wolter kondensiert man in einer kleinen Platinretorte auf 5 g $ZrCl_4$ 12—15 g wasserfreie Flußsäure, läßt 3 Stunden in der Kältemischung stehen, erhitzt im Wasserbade langsam auf 100^0, dann noch dreiviertel Stunden bis zur beginnenden Rotglut des Retortenbodens. ZrF_4 bleibt als weiße, kristallinische Masse zurück. Sublimiert bildet es kleine, stark lichtbrechende schiefe Prismen. D^{16} 4,4333. — 110 ccm H_2O lösen 1,388 g ZrF_4; beim Erwärmen der Lösung auf 50^0 scheidet sich Zirkoniumhydroxyd ab. — Mit flüssigem NH_3 entsteht die Verbindung $5ZrF_4 \cdot 2NH_3$[166]). Vgl. Ruff und Plato[138a]). — Durch Verdampfen einer Lösung des Fluorids oder des Zirkondioxydhydrats in Flußsäure erhält man trikline, glänzende Kristalle von $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, die beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure abgeben und bei Rotglut vollständig in ZrO_2 übergehen. Beim Lösen in Wasser entsteht eine Trübung durch teilweise Hydrolyse[40]).

Zirkoniumdoppelfluoride. Die zahlreichen, gut kristallisierenden und ziemlich beständigen Zirkoniumdoppelfluoride sind in Analogie mit den entsprechenden Komplexsalzen des Siliciums, des Titans und des Zinns als Salze einer Zirkoniumfluorwasserstoffsäure aufzufassen. Sie wurden zuerst eingehend von Marignac[40]) untersucht. Ihre Darstellung geschieht durch

Zufügen der Carbonate oder Oxyde der Metalle zur schwach mit Fluorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung des Zirkoniumfluorids in verschiedenen Verhältnissen. Sie zersetzen sich — mit Ausnahme des Kaliumsalzes — leicht durch längeres Erhitzen an der Luft unter Abgabe von Fluorwasserstoffsäure. Auch das Kristallwasser kann meist nicht ohne Zersetzung völlig entfernt werden. Es existieren verschiedene Typen, deren beständigster durch die Salze von der Form $R^I_2ZrF_6$ repräsentiert wird. Nach den nahen Beziehungen zu den analogen Silicium-, Titan- und Zinnverbindungen sollte man zahlreiche Isomorphien mit jenen erwarten; tatsächlich aber findet sich ein vollkommener Isomorphismus, wie es scheint, nur bei den entsprechenden Zink- und Nickelverbindungen.

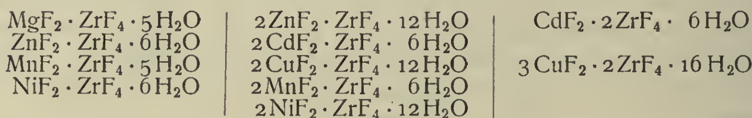
In folgender Zusammenstellung findet man die verschiedenen Verbindungsformen zusammengestellt[40, 106, 107]):

1. Doppelfluoride mit einwertigen Metallen*).



$3NH_4F \cdot ZrF_4$	$2NH_4F \cdot ZrF_4$	$KF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O$	$4LiF \cdot ZrF_4 \, ^2/_3 H_2O$	$5TlF \cdot 3ZrFl_4 \cdot H_2O$
$3KF \cdot ZrF_4$	$2KF \cdot ZrF_4$	$CsF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O$		
$3TlF \cdot ZrF_4$	$2CsF \cdot ZrF_4$	$TlF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O$		
	$2LiF \cdot ZrF_4$			$5NaF \cdot 2ZrF_4$
	$2NaF \cdot ZrF_4$			

2. Doppelfluoride mit zweiwertigen Metallen**).



$MgF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 5H_2O$	$2ZnF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 12H_2O$	$CdF_2 \cdot 2ZrF_4 \cdot 6H_2O$
$ZnF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 6H_2O$	$2CdF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 6H_2O$	
$MnF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 5H_2O$	$2CuF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 12H_2O$	$3CuF_2 \cdot 2ZrF_4 \cdot 16H_2O$
$NiF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 6H_2O$	$2MnF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 6H_2O$	
	$2NiF_2 \cdot ZrF_4 \cdot 12H_2O$	

Von diesen zahlreichen Fluoriden haben die Kaliumsalze eine besondere Bedeutung, weil sie sowohl zur Reinigung der Zirkoniumverbindungen durch Kristallisation, als auch zur Darstellung des Metalls gedient haben (siehe die betr. Kapitel).

Zirkonium-Kaliumfluorid, K_2ZrF_6, bildet sich stets, wenn ZrF_4 und KF ohne Anwendung wesentlicher Überschüsse zusammen gelöst werden. Es kristallisiert in rhombischen Prismen. Seine Löslichkeit wächst stark mit der Temperatur:

100 g Wasser lösen bei

2^0	15^0	19^0	100^0
0,78	1,41	1,70	25,0 g K_2ZrFl_6.

Die Verbindung K_3ZrF_7 kristallisiert in regulären Oktaedern; das feste Salz bildet sich bei Anwesenheit eines großen Überschusses von Kaliumfluorid. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser entsteht das normale Salz K_2ZrF_6. Die monoklin kristallisierende Verbindung $KZrF_5 \cdot H_2O$ entsteht bei Anwendung eines Überschusses von ZrF_4; es zersetzt sich ebenfalls beim Umkristallisieren.

Die beiden Ammoniumsalze entsprechen nach Bildungsweise und Kristallform den analogen Kaliumsalzen.

Das Natriumsalz, Na_5ZrF_9, bildet sich aus den Komponenten in allen Verhältnissen. In monoklinen Kristallen erhält man es nur durch Eindampfen

*) Die Li-, Cs- und Tl-Salze sowie das Na-Salz $2NaF \cdot ZrF_4$ sind von Wells und Foote, die übrigen von Marignac dargestellt worden.

**) Die hier nicht aufgeführten Salze des Bariums, Strontiums und Calciums sind unlöslich; sie konnten von Marignac nicht in zweifellos reinem Zustande erhalten werden.

der Lösung bei 50—60° und mehrfaches Umkristallisieren. Das Salz ist sehr schwer löslich; infolgedessen läßt es sich auch durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz mit Natriumchlorid erhalten.

100 g Wasser lösen

bei	18°	100°
	0,38	1,7 g Na_5ZrF_9.

Das Salz Na_2ZrF_6 entsteht nach Wells und Foote in kleinen aus Wasser nicht umkristallisierbaren Kristallen, wenn man zu 1 bis 2 Teilen NaF 14 Teile ZrF_4 fügt.

Zirkoniumchloride. Die große Neigung der Zirkoniumsalze zur hydrolytischen Spaltung bewirkt, daß bei Gegenwart von Wasser sich niemals neutrales Chlorid ausscheidet, sondern stets ein Oxychlorid gebildet wird; es werden daher aus salzsauren Lösungen im allgemeinen Salze eines zweiwertigen Zirkonylkations $(ZrO)^{\cdot\cdot}$ erhalten. So scheidet sich aus einer Lösung von Zirkoniumhydroxyd in wäßriger Salzsäure, selbst stärkster Konzentration, die kristallinische Verbindung $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ab. Dagegen enthält eine mit HCl-Gas behandelte absolut-alkoholische Lösung von Zirkoniumhydroxyd eine Zirkoniumchlorid-Chlorwasserstoffsäure, da eine solche Lösung auf Zusatz der Chloride von organischen Basen die betreffenden Komplexsalze ausscheidet[140]). Das Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, das erste stabile Zwischenprodukt der Hydrolyse, erleidet in wäßriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur eine weitergehende Spaltung, wie die Änderung des spezifischen Leitvermögens mit der Zeit erweist. Gleichzeitig hiermit wird das analytische Verhalten der Lösung namentlich gegen Oxalsäure und Ammoniumoxalat bei Gegenwart von Säuren und Alkalisulfaten modifiziert. Während nämlich in einer frisch bereiteten Lösung von Zirkoniumoxychlorid die Fällung mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat durch Zusatz von Schwefelsäure oder Ammonium- bzw. Natriumsulfat leicht verhindert wird, muß man desto größere Mengen dieser Reagenzien anwenden, um die Verhinderung zu erzielen, je älter die Chloridlösung ist (siehe unter Zirkoniumsulfate). Erhitzt man schließlich letztere zum Sieden, so verändern sich ihre Eigenschaften weiter; es entstehen z. B. dann nach dem Erkalten durch Zusatz von Ammonium- und Natriumsulfat dicke Niederschläge, die im Überschusse des Fällungsmittels löslich sind. — Gleichzeitig geht das durch die Hydrolyse entstandene Hydroxyd in eine andere Modifikation, die Metazirkonsäure, über, deren Reaktionen denen der Metazinnsäure ganz analog sind (siehe unter Metazirkonsäure[136, 143])).

Das wasserfreie Zirkoniumchlorid, $ZrCl_4$, läßt sich auf sehr mannigfaltige Weise darstellen:

1. Durch Einwirkung von Chlor auf ein zur Rotglut erhitztes Gemisch von Zirkon oder ZrO_2 und Kohle. Bei Anwendung des Minerals Zirkon lassen sich die flüchtigeren Chloride des Siliciums und Titans leicht abdestillieren[19, 51, 74]).

2. Durch Überleiten von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure über metallisches Zirkonium[10, 43]).

3. Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Zirkon, wobei Zirkoniumsilicat gebildet wird[56]).

4. Durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid oder Borchlorid bei der Temperatur des siedenden Schwefels auf Zirkon[75, 76]), einfacher und mit sehr guter Ausbeute erhält man $ZrCl_4$ durch Einwirkung von mit Schwefelchlorürdämpfen beladenem Chlor auf das Oxyd[137]).

5. Durch Einwirkung von Chlor auf Zirkoniumcarbid, wie man es durch Erhitzen von Zirkon oder ZrO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen erhält[103]) (siehe unter Gewinnungs- und Reinigungsmethoden). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $ZrC + 4Cl = ZrCl_4 + C$; sie tritt schon gegen 300° ein[118, 121]).

6. Durch Erhitzen des Oxyds mit PCl_5 im zugeschmolzenen Rohre bei 190° und Reinigung durch Sublimation im Chlorstrome[100]).

7. Durch Erhitzen des aus der salzsauren Lösung des Hydroxyds erhaltenen Oxychlorids im Strome von Chlorwasserstoffsäure auf 110°[97, 102]).

Wasserfreies Zirkoniumchlorid wird nach den vorstehenden Methoden als kristallinisches weißes Sublimat erhalten, das mit Wasser sehr heftig reagiert, an feuchter Luft raucht. In Wasser löst es sich zu einer oxychloridhaltigen Flüssigkeit. — Man kann daher kristallwasserhaltiges Chlorid auf keine Weise erhalten. Die Dampfdichte von $ZrCl_4$ beträgt nach Deville und Troost bei 440°: 8,15[32]).

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf $ZrCl_4$ hat Matthews[114]) die Additionsprodukte: $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$, $ZrCl_4 \cdot 4NH_3$ und $ZrCl_4 \cdot NH_3$ erhalten. Das Oktoammin fällt beim Einleiten von NH_3-Gas in eine ätherische Lösung von $ZrCl_4$ aus, während das Tetra- und das Diammin beim Behandeln des Chlorids mit NH_3 gebildet werden sollen. Stähler und Denk[141]) zeigten jedoch, daß beim Überleiten von NH_3 über $ZrCl_4$ bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ entsteht. Es ist ein weißes lockeres Pulver, das leicht NH_3 abgibt und sich mit Wasser lebhaft zersetzt. Außerdem erhält man nach Matthews Additionsprodukte mit einer großen Reihe von organischen Basen als weiße oder gelbliche amorphe Niederschläge aus der ätherischen Lösung des Chlorids. Mit Phosphorpentachlorid[58]) bildet $ZrCl_4$ beim Erhitzen eine silberglänzende Masse von $2ZrCl_4 \cdot PCl_5$ vom Schmelzpunkt 240°; vom Siedepunkt 325°, mit Schwefeltetrachlorid entsteht ein sehr leicht zersetzliches Additionsprodukt[139]).

Mit gewissen sauerstoffhaltigen organischen Stoffen reagiert das Chlorid in ätherischer Lösung leicht unter Bildung von Additionsverbindungen, so mit Benzoesäureäthylester: $ZrCl_4(C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, mit Ketonen und Aldehyden; anders mit Salizylsäureester, durch dessen Einwirkung beim Kochen in ätherischer Lösung Salzsäure entbunden wird; ebenso verhalten sich Salizylaldehyd und Benzoesäure. Es entstehen so die kristallinischen Verbindungen:
$ZrCl_2(OC_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, $ZrCl_2(OCl_6H_4 \cdot CHO)_2$, $ZrCl_2(C_6H_5 \cdot CO_2)_2$, in denen 2 Cl-Atome des Tetrachlorids durch den organischen Rest ersetzt sind. Hier fungiert also der Rest $ZrCl_2^{\cdot\cdot}$ ähnlich wie bei den Zirkonylsalzen das Radikal $ZrO^{\cdot\cdot}$. (Rosenheim und Hertzmann[153])).

Eine Neigung zur Komplexbildung aus wäßriger Lösung kann naturgemäß beim Zirkoniumchlorid nicht bestehen. Nach Paykull[58]) bildet sich durch Sublimation von $ZrCl_4$ über geschmolzenes NaCl die Verbindung Na_2ZrCl_6. Doppelchloride mit Pyridin und Chinolin haben Rosenheim und Frank[140]) aus der alkoholisch salzsauren Lösung des Chlorids als mikrokristallinische, weiße Niederschläge der Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2H_2ZrCl_6$ beziehungsweise $(C_9H_7N)_2H_2ZrCl_6$ gewonnen. — Durch Erhitzen von $ZrCl_4$ mit Quecksilberphenyl im mit der Wasserstrahlpumpe evakuierten Rohr auf 140—150° bildet sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Verbindung $ZrOCl_2 \cdot 2HgClC_6H_5$, aus der beim Erhitzen im Vakuum Quecksilberphenylchlorid absublimiert; aus der ätherischen Lösung scheiden sich weiße Nadeln $Zr_3O_4Cl_2 \cdot 6HgClC_6H_5$ ab[165]).

Zirkoniumoxychloride scheiden sich stets aus wäßrigen oder salzsauren Lösungen des Chlorids bzw. des Hydroxyds aus. Hermann hat die Zusammensetzung $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ des in charakteristischen, tetragonalen Prismen kristallisierenden Oxychlorids zuerst erkannt. In konzentrierterer HCl ist es ziemlich schwer löslich und eignet sich daher sehr gut zur Reindarstellung und zum Nachweise der Zirkonerde. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Daß der Kristallwassergehalt je nach den Bedingungen der Darstellung wechseln kann, geht schon aus den Angaben von Hermann, Meliß[51]), Paykull[55]) und Weibull[77]) hervor. Nach Venable und Baskerville[113]) entsteht $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$ durch Erhitzen des Oktohydrats im Strome von Chlorwasserstoffsäure auf 100⁰ oder durch Kristallisation aus konzentrierter HCl, ferner soll sich das Hexahydrat $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ bilden, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung des Oxychlorids in starke Salzsäure eintropfen läßt. Ein wasserfreies Oxychlorid Zr_2OCl_6 entsteht nach Troost und Hautefeuille[53]) beim Erhitzen des Tetrachlorids im Sauerstoffstrome. Schließlich hat Endemann[59]) durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Oxychlorids mit Äther einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Zr_2Cl_2O_3$ erhalten, der ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich ist (vgl. auch Rosenheim und Frank[152])).

Das hydrolytische Verhalten von Zirkonoxychloridlösungen ist bereits unter „Zirkoniumchloride" angedeutet worden. Das von Endemann beschriebene Oxychlorid $Zr_2Cl_2O_3$, welches basischer ist als $ZrOCl_2$, verhält sich in wäßriger Lösung fast ebenso, wie eine kurze Zeit auf 100⁰ erhitzte Lösung des gewöhnlichen Zirkonoxychlorids. Es kann durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure in letzteres übergeführt werden. Durch Dialyse der Oxychloridlösung erhält man kolloidales Zirkoniumhydroxyd (siehe dieses). Kocht man eine Lösung von Zirkonoxychlorid mehreremal auf ein kleines Volumen ein, so entsteht ein Niederschlag, der durch Zentrifugieren unter Zusatz von Wasser und konzentrierter HCl gereinigt werden kann; er enthält auf ca. 87 Proz. ZrO_2 noch ca. 5 Proz. Cl. Dieses Metazirkoniumchlorid verhält sich wie das Metazinnchlorid; es ist in konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure fast unlöslich und löst sich in Wasser kolloidal zu einer milchigen Flüssigkeit. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung oder durch Dialyse derselben wird Metazirkonsäure erhalten (Ruer[136, 144])).

Zirkoniumbromid, $ZrBr_4$. Das Tetrabromid entspricht in seinem Verhalten durchaus dem Chlorid; es bildet sich durch Überleiten eines mit Bromdampf beladenen Kohlensäurestromes über ein glühendes Gemenge von Zirkoniumdioxyd und Kohle[51]) oder über zur Rotglut erhitztes Zirkoniumcarbid oder metallisches Zirkonium[141]). Es ist ein kristallinisches weißes Pulver, das sich in Wasser unter Bildung von Oxybromid löst. Es absorbiert in ätherischer Lösung Ammoniak (unter Bildung von $ZrBr_4 \cdot 4NH_3$ [114]), sowie Äthylamin, Anilin und Pyridin; bei der Einwirkung von NH_3 auf das trockene Bromid entsteht bei 16⁰ $ZrBr_4 \cdot 10NH_3$ [141]). Entsprechend den Salzen der Zirkoniumchloridchlorwasserstoffsäure wurde ein Pyridiniumsalz der Bromidbromwasserstoffsäure, $(C_5H_5NH)_2ZrBr_6$, aus der Lösung von Zirkoniumhydroxyd in alkoholischer Bromwasserstoffsäure erhalten[140]).

Zirkoniumoxybromid. Aus den Lösungen des Tetrabromids in Wasser, bzw. des Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure kristallisieren glänzende tetragonale Nadeln des Oxybromids, das je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösung verschiedenen Wassergehalt hat[51, 77]). Beim spontanen

Verdunsten über Schwefelsäure entsteht $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$; ferner wurden durch Eindampfen Hydrate mit 13 und 14 Mol H_2O erhalten. Nach dem Trocknen dieser Hydrate im HBr-Strome bei 100 bis 120⁰ bleiben noch 4 Mol H_2O zurück. Schließlich wurden durch Sättigen einer 48 proz. Bromwasserstoffsäure mit Hydroxyd stärker basische Produkte: $Zr(OH)_3Br \cdot 2H_2O$ und $Zr(OH)_3Br \cdot H_2O$ erhalten[113]).

Zirkoniumjodid, ZrJ_4. Dennis und Spencer[105]) haben dieses Jodid zuerst durch Überleiten von Jodwasserstoffsäure über metallisches Zirkonium bei Rotglut dargestellt, jedoch, wie es scheint, nicht in reinem Zustande*). Stähler und Denk[134, 141]) erhielten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Carbid oder das Metall bei 490 bzw. 340⁰ ein rostbraunes Sublimat**), welches durch Schütteln mit Benzol von Jod befreit wurde und dann ein braunes, an der Luft rauchendes Pulver darstellte, das mit Wasser und Alkohol lebhaft reagiert. Mit Äther, in dem es sich löst, bildet es ein sehr zersetzliches Additionsprodukt $ZrJ_4 \cdot 4[(C_2H_5)_2O]$. Durch Einleiten von NH_3-Gas in die ätherische Lösung entsteht ein Additionsprodukt von nicht konstanter Zusammensetzung, bei Einwirkung von flüssigem NH_3 entsteht $ZrJ_4 \cdot 8NH_3$, ebenso beim Überleiten von gasförmigem NH_3 über trockenes ZrJ_4. — Von Äthylamin werden 6 Mol aufgenommen.

Zirkoniumoxyjodid, $ZrOJ_2 \cdot 8H_2O$. Venable und Baskerville[113]) stellten das Oxyjodid durch Eindunsten einer Lösung des Hydroxyds in Jodwasserstoffsäure in Form von hygroskopischen, durch Jod gefärbten Nadeln her. Stähler und Denk[141]) erhielten die Verbindung rein in Form farbloser Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, durch Behandeln des Tetrajodids mit Wasser, oder indem sie die Lösung des Hydroxyds im CO_2-Strome eindampften und die Kristalle mit Äther schüttelten.

Zirkoniumrhodanid, $Zr_2O_3(SCN)_2 \cdot 5H_2O$. Eine Lösung des Hydroxyds in Rhodanwasserstoffsäure wird eingedampft, der rückständige Sirup mit Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Das Salz fällt als weißer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist (Rosenheim und Frank[152]); vgl. Hornberger[61])).

Zirkoniumhydroxyd (Zirkonsäure). Die Fällung, welche Ammoniak oder Alkalihydroxyde in der Lösung von Zirkoniumsalzen hervorbringen, ist ein gelatinöser Niederschlag, der sich in Wasser ein wenig zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst***); in Säuren ist er, in der Kälte gefällt, leicht löslich, in der Wärme gefällt, schwer löslich. Aus der Luft absorbiert er Kohlensäure. Die Löslichkeit in wäßrigen Alkalien ist eine sehr geringe. Der Wassergehalt wechselt je nach den Fällungsbedingungen und der Wahl der Waschflüssigkeit. — Bei 100⁰ getrocknet hat das Hydroxyd die Zusammensetzung $ZrO_2 \cdot H_2O$; doch scheint die erforderliche Temperatur nach van Bemmelen[150]) von der Vorgeschichte des Gels abzuhängen. Beim Erhitzen auf 300⁰ tritt ein lebhaftes Erglimmen ein, diese Wärmeentbindung ist, wie es scheint, nicht auf die Wasserabgabe zurückzuführen, sondern auf eine Umwandlung in ein anderes Oxyd, da bei 300⁰ überhaupt nur noch eine sehr

---

*) Meliß[51]) sowie Hinzberg[74]) konnten es nach anderen Methoden nicht erhalten.

**) Dieses Produkt ist vielleicht ein Jodadditionsprodukt, da es nach dem Erhitzen im Vakuum oder im CO_2-Strome ziemlich konstant die Zusammensetzung $ZrJ_4 \cdot J_2$ zeigt.

***) In ganz reinem, ausgewaschenem Zustande scheint es in Wasser ganz unlöslich zu sein (Venable und Belden[112])).

geringe Menge Wasser gebunden wird. Hierdurch unterscheidet sich die gewöhnliche Zirkonsäure u. a. von der Metazirkonsäure, die diese Wärmetönung nicht zeigt[143]).

Über **Metazirkonsäure,** kolloidale Zirkonsäure s. Kolloidartikel am Ende dieses Bandes.

Zirkoniumsuboxyd, ZrO (?). Winkler[83]) erhielt bei seinen Versuchen zur Reduktion des Dioxyds mit Magnesium im Wasserstoffstrome, wenn 1 Atom Mg verwendet wurde:



$$ZrO_2 + Mg = ZrO + MgO$$

nach dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit CO_2 und mit verdünntem HCl, Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Äther, ein tiefschwarzes Pulver, welches von Säuren nicht angegriffen wird, beim Erhitzen zu ZrO_2 verglimmt. Auch Dennis und Spencer[105]) erhielten bei der Magnesiumreduktion ein Produkt, das vorwiegend ein niederes Oxyd enthielt. Doch ist die Existenz eines solchen Suboxyds nicht zur Genüge sichergestellt (vgl. Wedekind[145])).

Zirkoniumsesquioxyd, Zr_2O_3, wurde von Weiß und Neumann[168]) bei der Verbrennung von Zirkoniumhydrid erhalten. Es bildet ein grünstichiges Pulver, das beim Glühen an der Luft nur sehr langsam in das Dioxyd übergeht.

Zirkoniumoxyd, ZrO_2. Über die Isolierung der Zirkonerde aus dem Zirkon und über ihre Reindarstellung siehe den Abschnitt: „Gewinnungs- und Reinigungsmethoden". Durch Glühen des Hydroxyds, Sulfats, Oxalats, Nitrats erhält man das Oxyd als ein weißes und hartes feines Pulver. Das spezifische Gewicht ist vielfach bestimmt worden. Die ältesten Bestimmungen von Berzelius, Berlin u. a. sind sicher zu niedrig. Von neueren Bestimmungen seien angeführt:

Nordenskjöld[41])	1861:	5,71—5,742 (15°) (krist.)
Nilson und Pettersson[64])	1880:	5,732 Mittelwert
Troost und Ouvrard[72])	1886:	5,726 (17°) Mittelwert (krist.)
Venable und Beldon[112])	1898:	5,489 „
Ruer[143])	1905:	5,66 „
Lehmann[167])	1908:	5,4824 (ungeschmolzen, bei 18,5°); 5,75 (geschmolzen, bei 15°).

Wahrscheinlich schwankt die Dichte einigermaßen mit der Art der Darstellung, insbesondere der angewandten Glühtemperatur. Die spezifische Wärme[64]) ist 0,1076, die Molekularwärme 13,13, das Molekularvolumen 20,86. ZrO_2 ist diamagnetisch. Der Schmelzpunkt der Zirkonerde liegt sehr hoch. Im elektrischen Ofen erhitzt, schmilzt und verflüchtigt sie sich bei Anwendung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volt. Die Dämpfe kondensieren sich zu feinem Pulver, welches Glas ritzt (Moissan[96])). Lehmann[167]) gelang es, dünne Stifte aus Zirkonerde im elektrischen Lichtbogen zusammenzuschmelzen; die Hauptschwierigkeit besteht hierbei darin, daß das äußerlich geschmolzene Oxyd infolge seiner geringen Wärmeleitung eine völlig wärmeundurchlässige Schicht bildet. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Oxyds ist 0,00000251, daraus ergibt sich der lineare zu 0,00000084, ein Wert, der dem von Le Chatelier für geschmolzenen Quarz zu 0,0000007 ermittelten sehr nahe kommt. — Der Grad der Löslichkeit der Zirkonsäure in Säuren hängt von der Glühtemperatur ab; schwach erhitzt löst sie sich in Mineralsäuren ziemlich leicht; nach starkem Glühen dagegen wird sie unlöslich,

doch verwandelt sie konzentrierte Schwefelsäure in Sulfat. Flußsäure löst auch das geglühte Oxyd auf. Im kristallisierten Zustande wurde es dargestellt: 1. durch Erhitzen des Fluorids im Kohletiegel bei Weißglut[35]), 2. durch Schmelzen mit Borax und Auslaugen der Schmelze mit HCl[41, 55]), 3. aus der Schmelze des Phosphats durch starkes Erhitzen[72]), 4. durch Erhitzen in HCl-Gas unter Druck[84]). Die künstliche kristallisierte Zirkonsäure kristallisiert im tetragonalen System isomorph mit Zinnstein und Rutil[41, 38, 52]), jedoch nach Troost und Ouvrard nicht isomorph[72]) mit Thoriumdioxyd*). Von Säuren, abgesehen von der Flußsäure, wird sie kaum angegriffen.

Technische Verwendung des Zirkoniumoxyds. Die Zirkonerde strahlt, auf sehr hohe Temperatur erhitzt, ein blendend helles Licht aus, wie schon Berzelius im Jahre 1825 beobachtet hatte. Tessié du Motay führte die Zirkonerde zuerst als Ersatz für den Kalk im Drummondschen Kalklicht ein, zu welchem Zwecke sie sich durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen hohe Temperaturen in hervorragendem Maße zu eignen schien. Für Beleuchtungszwecke ist die Zirkonerde mehrfach benutzt worden, indem man sie in Form von Stiften entweder im Leuchtgas-Sauerstoff- oder im Wasserstoff-Sauerstoffgemisch (Hydrooxygengas) erhitzte. Weiter entwickelt wurde diese Art der Beleuchtung von Caron und hierauf von Linnemann. Nach dem Verfahren des letzteren wird der Glühkörper in Form von Plättchen durch starkes Zusammenpressen hergestellt und in einen Platinteller eingelassen. Die Erhitzung geschieht auch hier in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme.

Für eine Intensivbeleuchtung bei wissenschaftlichen Arbeiten, z. B. für die Spektroskopie und Mikrophotographie sowie für Projektionszwecke, hat sich das Linnemannsche Zirkonlicht, das übrigens von Wolz, von Droßbach und von Kochs mehrfach vervollkommnet worden ist, gut bewährt. Nach den ersten Patenten Auer v. Welsbachs wurde Zirkonerde mit als Grundsubstanz in den Glühstrümpfen für Gasglühlicht benutzt, wovon Auer bekanntlich später abgekommen ist. — Eine bedeutende technische Verwertung findet aber die Zirkonerde gegenwärtig in den „Nernstlampen", in deren Glühkörper sie den Hauptbestandteil bildet. Die Masse desselben besteht aus einer Mischung oder salzartigen Verbindung von Zirkonerde mit Yttererden. Diese Kombination verhält sich beim Stromdurchgange wie ein Elektrolyt; sie leitet aber den Strom erst bei höherer Temperatur gut, muß daher zunächst durch einen Heizkörper angewärmt werden, um dann die Stromleitung zu übernehmen. — Neuerdings scheint die Zirkonerde in der Industrie der Metallfadenlampen eine Rolle zu spielen. Näheres hierüber siehe bei C. Richard Böhm: „Die neueren elektrischen Glühlampen", ferner „Die elektrische Leitfähigkeit einiger Carbide und die Vorstufen der Metallfaden-Glühlampen"[156]), sowie desselben Autors Werk: „Das Gasglühlicht". Leipzig 1905 bei Veit & Co., S. 18 ff. Die große Widerstandsfähigkeit, die hoch geglühte oder geschmolzene Zirkonerde gegen chemische Angriffe, insbesondere gegen Säuren und Laugen zeigt, in Verbindung mit ihrer Unempfindlichkeit gegen extreme Temperaturschwankungen, läßt sie als Material für widerstands-

*) Die künstliche kristallisierte Zirkonerde ist nicht isomorph mit der natürlich vorkommenden — Baddeleyit —, welche im monoklinen System kristallisiert; allerdings ist unter den neueren brasilianischen Funden auch eine sehr reine Zirkonerde entdeckt worden, die wahrscheinlich tetragonal kristallisiert, wie die künstliche; jedenfalls ist also ZrO_2 dimorph.

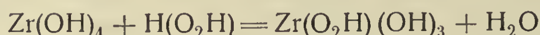
fähige Gefässe, wie Tiegel, in beinahe ebenso hohem Maße geeignet erscheinen, wie den geschmolzenen Quarz. Schmelztiegel aus Zirkonerde sind bereits im Handel; neuere Erfahrungen auf diesem Gebiete siehe bei Lehmann[167]).

Zirkonate. Das Zirkoniumhydroxyd reagiert als amphoterer Elektrolyt; es verhält sich Basen gegenüber als sehr schwache Säure, deren Salze, die Zirkonate, weitgehender hydrolytischer Spaltung unterliegen. Die verschiedenen Verbindungstypen der Zirkonate weisen darauf hin, daß die Zirkonsäure ebenso zur Bildung von „Polysäuren" neigt, wie die Kieselsäure und die Titansäure. Die Darstellung geschieht entweder durch Zusatz der Lösung eines Zirkoniumsalzes zu konzentrierter Alkalilauge, oder aus Schmelzfluß, indem man Zirkoniumoxyd mit dem Metalloxyd bzw. Hydroxyd, Carbonat oder Chlorid, auch unter Zusatz von Borsäure, zusammenschmilzt. Die auf nassem Wege erhaltenen Produkte scheinen jedoch im allgemeinen keine Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu sein, sondern sind vielleicht eher als Adsorptionsprodukte aufzufassen, die beim Waschen fortdauernd Alkali verlieren. So zeigt das schwer lösliche Natriumzirkonat, welches man durch Auslaugen des Aufschlusses der Zirkonerde mit NaOH oder Na_2CO_3 erhält, eine in weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung, ebenso verhält sich KOH. Hiortdahl[44]) will durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von ZrO_2 und Soda das Metazirkonat $NaZrO_3$ kristallinisch erhalten haben; Venable und Clarke[104]) fanden ZrO_2 überhaupt sehr wenig angreifbar durch Soda, dagegen wirkt NaOH ziemlich energisch unter Bildung von Zirkonaten von nicht konstanter Zusammensetzung ein. Lithiumzirkonat Li_2ZrO_3 wurde nach Ouvrard[87, 88]) durch Schmelzen von Zirkonerde mit Lithiumchlorid erhalten, während bei Anwendung des Carbonats nur kristallisierte Zirkonerde gebildet wird, ebenso wie mit Kaliumcarbonat. Schmelzen mit LiOH ergibt nach Venable und Clarke $Li_2Zr_2O_5$. Durch Schmelzen mit den Oxyden oder Chloriden von Calcium, Strontium, Barium oder Magnesium werden kristallisierte Metazirkonate $R^{II}ZrO_3$ erhalten. Das Calciumzirkonat $CaZrO_3$ soll nach Bourgeois (s. bei Ouvrard) mit dem Perowskit $CaTiO_3$ isomorph sein. — Verwendet man bei der Schmelze mit K_2CO_3 oder mit CaO nicht ZrO_2, sondern natürliches Zirkoniumsilicat (Zirkon), so erhält man bei hohen Temperaturen kristallisierte Silicozirkonate: $K_2(SiO_3ZrO_3)$ und $Ca(SiO_3ZrO_3)$. Letzteres ist dem Titanit isomorph.

Zirkoniumperoxyd. Durch Fällung einer gemischten Lösung von Zirkoniumsulfat und Hydroperoxyd mit Ammoniak erhielt Cleve[70]) ein hydratisches Peroxyd, welches, wie Bailey[73, 81]) zuerst fand, auch aus neutraler Lösung des Sulfats oder Acetats als gelatinöser Niederschlag ausfällt*). Ähnlich verfuhr Hermann. Schließlich hat Pissarjewski[119, 123]) das Peroxyd durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das normale Hydrat hergestellt; am besten verfährt man dabei derart, daß man das Hydrat in einer alkalischen Natriumchloridlösung suspendiert und dann elektrolysiert. Im allgemeinen wird die Verbindung von einem Superoxyd ZrO_3 abgeleitet. (Oder von Zr_2O_5, Bailey.) Jedenfalls besitzt sie aber die Eigenschaften eines „wahren Peroxyds"; sie verliert beim Stehen an der Luft Sauerstoff und ergibt bei Einwirkung

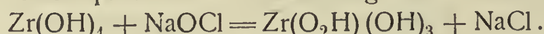
*) Bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge werden Zirkoniumlösungen durch H_2O_2 nicht gefällt, weil lösliche Perzirkonate entstehen (Pissarjewski[119]), Geisow und Horkheimer[125])).

von verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. Pissarjewski[123]) faßt dieses Peroxyd in Analogie mit dem entsprechenden Thoriumperoxyd als Salz von H_2O_2 auf:



$$Zr(OH)_4 + H(O_2H) = Zr(O_2H)(OH)_3 + H_2O$$

und formuliert dementsprechend die Einwirkung von NaOCl folgendermaßen:



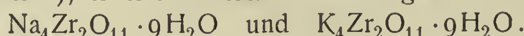
$$Zr(OH)_4 + NaOCl = Zr(O_2H)(OH)_3 + NaCl.$$

Als Zwischenprodukt der Reaktion wird hierbei die Bildung der Verbindung $Zr(O_2H)_4$ angenommen, die dann weiter hydrolysiert wird. Die Bildung des Peroxyds erfolgt wie bei den analogen Th- und Ce-Verbindungen unter Wärmeabsorption[119]):



$$Zr(OH)_4 + O = Zr(O_2H)(OH)_3 \quad -21780 \text{ cal.}$$

Natrium- und Kaliumperzirkonat hat Pissarjewski[119]) aus der alkalischen Lösung des Peroxydhydrats in H_2O_2 durch Fällen mit Alkohol bei $+3^0$ dargestellt*); er erteilt diesen Verbindungen die Formeln



$$Na_4Zr_2O_{11} \cdot 9H_2O \quad \text{und} \quad K_4Zr_2O_{11} \cdot 9H_2O.$$

Zirkoniumoxysulfid, ZrOS. Berzelius[10]) und nach ihm Paykull[58]) haben versucht, das Sulfid durch Erhitzen des Metalls im Schwefeldampfe herzustellen und haben das so erhaltene Produkt als Disulfid ZrS_2 beschrieben; jedoch dürfte keine reine Verbindung vorgelegen haben, da das sogenannte Zirkoniummetall der älteren Bearbeiter, wie jetzt feststeht, sicher sehr unrein war. Frémy[28]) versuchte, ohne Erfolg, ZrO_2 durch Erhitzen in Schwefelkohlenstoffatmosphäre in das Sulfid überzuführen. Schließlich hat Hauser[154]) Zirkoniumsulfat, das im trocknen Luftstrome auf 380—400^0 erhitzt worden war, im Schwefelwasserstoffstrome zur Rotglut erhitzt. Es resultiert ein hellgelbes Pulver des Oxysulfids ZrOS vom spez. Gew. 4,87; es entzündet sich leicht spontan an der Luft.

Zirkoniumborid, Zr_5B_4, entsteht nach Tucker und Moody[120]) bei der Einwirkung eines Stromes von 200 Amp. und 65 Volt auf ein Gemisch von metallischem Zirkonium (5 g) und Bor (1,1 g) als kristallinische, schwer schmelzbare und schwer angreifbare Masse. Wedekind[122]) erhielt durch Reduktion von ZrO_2 mit Bor im elektrischen Ofen unter Benutzung eines Kohleschiffchens bei 650 Amp. und 120 Volt und nochmaliges Erhitzen des Produktes mit 800 Amp. eine metallisch aussehende Schmelze, die entweder ein Borid oder ein Borocarbid ist.

Zirkoniumnitrid. Die Neigung des Zirkoniums, sich mit Stickstoff zu verbinden, ist eine sehr große. So bildet sich z. B. stets Nitrid bei der Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium, wenn man die Luft nicht vollständig ausschließt. Mallet[39]) erhielt zuerst Nitride, als er amorphes Zirkonium mit Aluminium zur Weißglut erhitzte. Beim Auslaugen der Schmelze mit HCl hinterblieb eine in mikroskopischen Würfeln kristallisierende, bronzefarbene Substanz, die in der Kalischmelze NH_3 entwickelte. Auch beim Erhitzen von Zr im NH_3-Gas, wie durch Erhitzen von $ZrCl_4$ im NH_3-Gas wurden Produkte von gleichem Verhalten gewonnen. Matthews[114]) erhitzte die Ammoniakverbindung $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ im Stickstoffstrome, wobei ein graues Produkt der Zusammensetzung Zr_3N_8 entstand, während sich beim Erhitzen des Tetrachlorids im NH_3-Strome zur Rotglut ein Nitrid Zr_2N_3 bildet, das dem ersteren ähnlich ist. Diese Nitride lösen sich in Fluorwasserstoffsäure,

*) Zirkonperoxydhydrat (enthaltend 2 g ZrO_3) löst sich in einem Gemisch aus 200 ccm einer 2proz. H_2O_2- und 16 ccm einer 19,5proz. NaOH-Lösung auf.

sind aber unlöslich in anderen Mineralsäuren. Wedekind[145]) fand, daß bei der Reduktion von ZrO_2 mit Magnesium im Nickeltiegel ein Produkt entsteht, das nach dem Auswaschen des kolloidal in Lösung gehenden Zirkoniums (siehe kolloidales Metall) ein Nitrid in Form bronzefarbener, mikroskopischer Kristalle hinterläßt, das die Zusammensetzung Zr_2N_3 besitzt. Es ist löslich in Flußsäure und wird durch Chlor und Brom in Halogenid übergeführt. Als gepreßtes Pulver leitet es den elektrischen Strom nicht. Auch durch Erhitzen des Carbids im Stickstoffstrome entsteht Nitrid.

Zirkoniumphosphid, ZrP_2, durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Zirkoniumchlorid erhalten, bildet eine grauglänzende, harte, spröde Masse[164]).

Zirkoniumkarbid, ZrC. Bei hohen Temperaturen zeigt das Zirkonium eine große Affinität zum Kohlenstoff. Troost[94]) erhitzte Zirkon, gemischt mit Zuckerkohle, in Form kleiner, durch Kompression erhaltener Scheiben auf Kohle in Kohlensäureatmosphäre mittels eines elektrischen Lichtbogens (70 Amp. und 70 Volt). Es entsteht so ein Carbid ZrC_2, ein stahlgraues, sehr hartes Produkt, das außerordentlich widerstandsfähig ist, aber von Flußsäure angegriffen wird. Moissan und Lengfeld[103]) erhielten bei Benutzung von ZrO_2 ganz unabhängig von dem angewandten Mengenverhältnis von ZrO_2 und Kohle stets das Carbid ZrC. Sie erhitzen die mit Öl angerührte und in Zylinderform komprimierte Masse im einseitig geschlossenen Kohlerohr im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 100 Amp. und 50 Volt während 10 Minuten. Man erhält so eine metallisch aussehende Schmelze, die im flüssigen Zustande Kohlenstoff löst und ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder abscheidet. Das Carbid ritzt Quarz, aber nicht Rubin. Es ist ein sehr guter Leiter der Elektrizität. Von den Halogenen Cl, Br, J wird es bei Temperaturen zwischen 250 und 400 ^{0} leicht angegriffen; das Carbid eignet sich daher sehr gut zur Darstellung der Halogenverbindungen des Zirkoniums (s. diese). Im Sauerstoffstrome verbrennt es bei dunkler Rotglut mit hellem Glanz. Stickstoff führt bei Rotglut in Nitrid über. Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung, dagegen wird es von Salpetersäure, Schwefelsäure, Königswasser angegriffen. Schmelzendes Ätzkali löst es leicht auf. — Renaux[118]) benutzte zur Bildung des Carbids Calciumcarbid, indem er Zirkon mit Kalk und Kohle zusammen erhitzte. Dieses Verfahren führt schneller zu einer vollständigen Reduktion; verbessert wurde es von Wedekind[122]), welcher ein Gemenge von 20 Teilen Zirkon, 12 Teilen reinem Kalk und 7 Teilen feiner Kohle in Kohletiegeln mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzte. Die Schmelze wird mit Wasser und verdünnter HCl gereinigt. Diese Methoden dienen hauptsächlich dem Zwecke der Gewinnung von Zirkonerde aus dem natürlichen Zirkonsilicat. Wie Wedekind jüngst zeigte, kann man die natürlich vorkommende Zirkonerde durch Reduktion mit Kohle bei Anwendung eines Stromes von 600 Amp. sehr gut in das Carbid ZrC überführen[157]).

Zirkoniumsilicid. Bei der Reduktion der Zirkonerde mit kristallisiertem Silicium im Überschusse erhält man bei Anwendung eines Heizstromes von 700 bis 800 Amp. einen Regulus eines Silicids, das bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen in dunkeln, charakteristischen Kristallen sublimiert (Wedekind[122])). Hönigschmid[149]) stellt das Silicid $ZrSi_2$ aluminothermisch dar, indem er ein Gemisch von 200 g Aluminium mit 250 g Schwefel, 180 g Sand und 40 g Zirkoniumkaliumfluorid, mit einer dünnen Schicht Magnesium

bedeckt, zur Entzündung bringt. Das Produkt wird mit Kalilauge und Salzsäure gereinigt, und bildet dann kleine stahlgraue Kristalle von lebhaftem Metallglanze und der Härte des Feldspats, $D_{22^0} = 4{,}88$. Das Silicid verbrennt, im pulverisierten Zustande an der Luft erhitzt, mit lebhaftem Glanze. Flußsäure löst die Verbindung leicht unter H-Entwicklung, KOH zersetzt sie bei mäßig hoher Temperatur.

Zirkoniumchlorat, $ZrO(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, scheidet sich nach Weibull aus der Lösung, die durch doppelte Umsetzung von Zirkoniumsulfat mit Bariumchlorat erhalten wird, beim Eindunsten im Vakuum in Form von feinen, leicht löslichen Nadeln ab[68]).

Zirkoniumjodat. Bei der Fällung von neutralen Zirkoniumsalzlösungen mit Natriumjodat fallen schwer lösliche Oxyjodate von wechselnder Zusammensetzung aus (Davis[82])).

Zirkoniumsulfate.

a) Sogenanntes „neutrales" Sulfat $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ oder Zirkonschwefelsäure $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Zirkoniumdioxyd ergibt beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure das zuerst von Berzelius[10]) dargestellte „neutrale" wasserfreie Sulfat, welches sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löst. Es gibt bei 400° Schwefelsäure ab und geht beim Glühen in das Oxyd über[58, 77, 81]). Als Tetrahydrat scheidet es sich in rhombischen Kristallen aus der schwefelsauren Lösung aus. Diese sind in kaltem Wasser langsam löslich. Solche Lösungen von Zirkoniumsulfat sind je nach Konzentration und Temperatur in verschieden hohem Grade hydrolytisch gespalten. Neben den hydrolytischen Vorgängen, die neuerdings hauptsächlich von Hauser[131, 144, 153a, 154, 155]) gründlich untersucht worden sind und deren Studium die Zusammensetzung und die Beständigkeitsgebiete der basischen Zirkoniumsulfate klargelegt hat, spielt in den Sulfatlösungen die Komplexbildung eine wesentliche Rolle, wie besonders Ruer gezeigt hat[136, 146]). Für die Beurteilung der letzteren ist einerseits das spezifische Verhalten der Sulfatlösungen gegen Oxalsäure und Ammoniumoxalat, andererseits die Verfolgung der Ionenwanderung durch Überführungsversuche maßgebend. Während Chlorid- und Nitratlösungen durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat gefällt werden, und der Niederschlag sich dann im Überschuß des Fällungsmittels auflöst, tritt eine Fällung bei Sulfatlösungen nicht oder doch erst nach längerer Zeit ein; ebenso versagt die Reaktion, wenn man Schwefelsäure zur Chloridlösung gibt. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten kann jedoch nicht in dem höheren Säuregehalt der Sulfatlösung oder in einer größeren Löslichkeit des Oxalats in Schwefelsäure gesucht werden, da Zusatz von neutralem Ammonium- und Natriumsulfat zu frisch bereiteten Zirkonchloridlösungen die Reaktion mit Oxalsäure ebenfalls verhindert, während Alkalisalze mit anderen Anionen, Cl' oder NO_3', wenigstens in nicht zu konzentrierter Lösung, diese Wirkung nicht ausüben. Es besteht also ein konstitutioneller Unterschied zwischen den Lösungen des Chlorids bzw. Nitrats und denen des Sulfats, ein Unterschied, dem durch Auffassung des sogenannten „neutralen" Zirkoniumsulfats als Zirkonylschwefelsäure $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, in der $ZrOSO_4 \cdot SO_4''$ Anion ist, Rechnung getragen wird. Mit dieser Auffassung steht die Tatsache im Einklang, daß tatsächlich in einer Lösung des Chlorids in Chlorwasserstoffsäure Zr nach der Kathode, bei Gegenwart von Schwefelsäure nach der Anode wandert.

Außer diesem Komplex erhalten wäßrige Lösungen des Sulfats wahrschein-

lich auch weitergehend hydrolysierte Komplexe wie $Zr_2O_3SO_4 \cdot SO_4''$, da selbst kalte konzentrierte Lösungen auf Zusatz von Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumsulfat kristallisierte Doppelsalze der Form $Zr_2O_3(SO_4R)_2 \cdot 8H_2O$ ausscheiden[140]). Die erwähnte Oxalatreaktion bleibt außerdem auch aus, wenn die Lösung des Chlorids mit Natriumchlorid oder -nitrat gesättigt ist, während Kalium- oder Ammoniumsalze diesen Einfluß nicht ausüben. In solchen an Natriumsalz gesättigten Lösungen ist das Zirkonium mit dem Natrium zusammen Bestandteil des Kations, und ihre Nichtfällbarkeit ist vielleicht auf die Bildung von Komplexen der Form $ZrOCl_2(NaCl)_n$ zurückzuführen.

b) Basische Sulfate. Die älteren Angaben über die basischen Sulfate beziehen sich auf unter verschiedenen, meist nicht eindeutig bestimmten Bedingungen erhaltene Produkte; sie lassen kein befriedigendes Urteil über Bildung und genetischen Zusammenhang derselben zu. Eine Zusammenstellung und Besprechung der Literatur findet sich bei O. Hauser[144]).

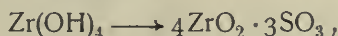
$4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$. Dieses Sulfat scheidet sich mit einiger Geschwindigkeit bei 39,5° aus wäßrigen Lösungen der Zirkonylschwefelsäure ab, die eine Konzentration von 10,2 Mol $Zr(SO_4)_2$ auf 1000 Mol H_2O besitzen. Mit fortschreitender Verdünnung vermehrt sich die Abscheidung, sie beträgt aber im Maximum 66,7 Proz. des Sulfats. Die Abscheidung erfolgt jedoch nicht sofort, sondern selbst bei sehr verdünnten Lösungen erst nach 5—6 Stunden.

Die Umkehrung der Hydrolyse bei 39,5° scheint sich zwar im Sinne des Vorganges



$$4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \longrightarrow ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4$$

nicht realisieren zu lassen, da sie sehr langsam verläuft, wohl aber lassen sich die durch die Isotherme festgelegten Gleichgewichte, ausgehend vom Hydroxyd, also bei Verfolgung des Vorganges



$$Zr(OH)_4 \longrightarrow 4ZrO_2 \cdot 3SO_3,$$

auch von der anderen Seite her reproduzieren. Beide Vorgänge verlaufen mit geringer Geschwindigkeit. Bei Temperaturerhöhung wächst die zur Abscheidung des basischen Salzes erforderliche Verdünnung mit der Temperatur, bis bei 64° überhaupt keine Abscheidung mehr erfolgt. Bei länger währender Erhitzung auf diese Temperatur verliert die Lösung auch die Fähigkeit, bei niedrigeren Temperaturen das basische Salz zu bilden, wodurch auch das Verhalten der Lösung gegen Oxalsäure und Hydroperoxyd modifiziert wird. — Ähnliche Beobachtungen bezüglich Reaktionsverhinderungen in erhitzten, d. h. weitergehend hydrolysierten Zirkoniumsulfatlösungen machten auch Ruer und Levin[146]) (s. auch oben unter: Zirkonschwefelsäure). Dieses abnorme Verhalten dürfte auch hier darauf zurückzuführen sein, daß das Zirkonium sich in der Hauptsache als komplexes Anion zusammen mit Sulfatgruppen in der Lösung befindet.

Das Sulfat $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ bildet mikroskopische Nadeln von schwacher Doppelbrechung.

$2ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 5H_2O$. Kocht man stark konzentrierte Lösungen des Zirkoniumsulfats, so sinkt der Siedepunkt, bis sich dieses Salz in kristallisierter Form abscheidet; es ist in Wasser mit schwach saurer Reaktion etwas löslich, wird bei 300° ohne Zersetzung entwässert, wandelt sich beim Stehen mit Wasser allmählich in $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ um[144, 153a]).

Die Lösung von Zirkoniumhydroxyd in Zirkoniumsulfatlösung. Berzelius gibt an, daß das Hydroxyd sich in einer Zirkoniumsulfatlösung

auflöst, so daß das Verhältnis $ZrO_2 : SO_3$ in der Lösung ungefähr wie 1 : 1 ist. Diese trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die mit viel Wasser das Salz $3 ZrO_2 \cdot 2 SO_3 \cdot 12 H_2O$ abscheiden soll. Ferner will Paykull aus solchen Lösungen durch Eindampfen die kristallisierten basischen Salze $3ZrO_2 \cdot 4SO_3 \cdot 15H_2O$ und $6ZrO_2 \cdot 7SO_3 \cdot 14H_2O$ erhalten haben (Berzelius[10]), Paykull[57])). Nach Hauser[144, 153a]) zeigen solche Lösungen von Hydroxyd in Sulfat alle Kennzeichen einer kolloidalen Lösung des Hydroxyds. Außerdem hängt die Aufnahmefähigkeit von der Vorbehandlung des letzteren in hohem Maße ab. Im Gegensatz zu Hauser nimmt Ruer[146]) an, daß die Lösung im wesentlichen nicht kolloidal ist, da sie weder durch Sulfat- noch durch Oxalation gefällt wird, daß sie vielmehr ebenfalls komplexe Zirkonsulfat-Anionen enthält.

Durch Fällung einer Zirkoniumsulfatlösung mit Alkohol soll nach Berzelius ein Gemisch des basischen Salzes $3 ZrO_2 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ mit dem neutralen Sulfat erhalten werden, welches letztere man mit Wasser auswaschen kann. Endemann[59]) dagegen fand für den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol die Zusammensetzung $7 ZrO_2 \cdot 6 SO_3$ (wasserfrei berechnet). Wie Hauser nachweist, besitzen die mit Alkohol gefällten Niederschläge keine konstante Zusammensetzung, sondern ein je nach Versuchstemperatur und Konzentration der Lösung wechselndes Verhältnis[155]).

c) Saure Sulfate. Die Löslichkeit des „neutralen" Zirkoniumsulfats in Schwefelsäure nimmt bei 39,5° mit zunehmender SO_4-Konzentration der Lösung ab und steigt dann plötzlich wieder an. Bei einem Verhältnis von 61,4 Proz. SO_3 und 4,4 Proz. ZrO_2 erfolgt Umwandlung in $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ *), ein saures Salz, das lange monokline Nadeln oder Prismen bildet. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam. Zur Darstellung löst man 20 g $ZrOSO_4 \cdot \cdot H_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ in Wasser, fügt 100 ccm konzentrierte H_2SO_4 zu und läßt 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, vor Feuchtigkeit geschützt, stehen. Das Salz ist sehr hygroskopisch, zerfließt und wandelt sich in $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot \cdot 3 H_2O$ um. Durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 entsteht das Monohydrat $Zr(SO_4)_2 \cdot H_5SO_4 \cdot H_2O \cdot (ZrO \cdot SO_4 \cdot 2 H_2SO_4\ ?)$. Hauser[153a]).

Komplexsalze des Zirkoniumsulfats. Beim Zusammenschmelzen von ZrO_2 mit Kaliumbisulfat erhält man nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser kristallinische Zirkoniumkaliumsulfate; setzt man der wäßrigen Lösung eines Zirkoniumsalzes Kaliumsulfat zu, so fällt ein kristallinischer Niederschlag aus, der je nach den Bedingungen wechselnde Zusammensetzung zeigt (Berzelius[10]), Warren[33])). Fällt man jedoch aus kalter konzentrierter Lösung und entfernt den Niederschlag schnell aus der Lauge, so erhält man mikroskopische Kristalle der Zusammensetzung $Zr_2O_3(SO_4K)_2 \cdot 8 H_2O$. Auf analoge Weise entstehen: $Zr_2O_3(SO_4Rb)_2 \cdot 15 H_2O$ und $Zr_2O_3(SO_4Cs)_2 \cdot H_2O$. Diese Komplexe entsprechen also dem von Endemann dargestellten basischen Chlorid $Zr_2O_3Cl_2$. Sie hydrolysieren sich mit Wasser sehr leicht. Einem anderen Typus gehören die Doppelsalze $Zr(SO_4K)_4 \cdot 3 H_2O$ und $Zr(SO_4Na)_4 \cdot \cdot 4 H_2O$ an, die aus einer mit Zirkoniumhydroxyd in der Siedehitze abgesättigten Lösung von Kaliumhydrosulfat in Form wasserlöslicher Blättchen erhalten werden. Sie gehören zu den wenigen Salzen des Zirkoniums, in

*) Dieses saure Salz dürfte in Analogie mit $ZrO \cdot SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ (s. oben) vielleicht besser als $ZrO \cdot SO_4 \cdot 2 H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ formuliert werden. R. J. Meyer.

denen alle vier Valenzen mit Säureresten abgesättigt sind (Rosenheim und Frank[140, 152])).

Zirkoniumsulfit, $Zr(SO_3)_2 \cdot 7H_2O$. Die Fällung von Zirkoniumsalzen mit Kalium- oder Natriumsulfit ergibt gelatinöse Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, die frisch gefällt in wäßriger schwefliger Säure löslich sind. Die Fällung mit Ammoniumsulfit ist löslich im Überschuß des letzteren; eine solche Lösung wird in der Kälte durch Kalilauge nicht gefällt. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zirkoniumlösungen werden basische Niederschläge erhalten. Läßt man diese mit überschüssiger schwefliger Säure stehen, so scheidet die so erhaltene Lösung über Schwefelsäure Kristalle von $Zr(SO_3)_2 \cdot 7H_2O$ ab[15, 99]).

Zirkoniumthiosulfat. Natriumthiosulfat fällt kalte neutrale Chloridlösungen des Zirkoniums in Form eines basischen Thiosulfats mit Schwefel gemischt. Beim Kochen der Lösung fällt basisches Sulfit und Schwefel unter Entwicklung von Schwefeldioxyd aus (Weibull[68])).

Zirkoniumselenat, $Zr(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$, bildet hexagonale, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die bei 100° 3 Mol Wasser verlieren und bei 120° wasserfrei werden. Beim Kochen der verdünnten Lösung fallen basische Salze aus (Weibull[68]), Ditte[78])).

Zirkoniumselenit. Das neutrale Selenit $Zr(SeO_3)_2 \cdot H_2O$ erhält man, wenn man das basische amorphe Salz, das man durch Fällung einer Zirkoniumchloridlösung mit Natriumselenit erhält, bei 60° mit einem großen Überschuß von seleniger Säure behandelt, in Form von in Wasser unlöslichen mikroskopischen Kristallen. Das basische Selenit $ZrO \cdot SeO_3 \cdot 2H_2O$ ist amorph und fällt bei der Einwirkung von seleniger Säure auf Zirkoniumsalzlösungen aus (Nilson[60])).

Zirkoniumnitrat, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Dieses „neutrale" Nitrat scheidet sich aus salpetersauren Lösungen des Hydroxyds beim Eindunsten über Schwefelsäure und Ätznatron aus der sirupösen Lauge in Form von sehr hygroskopischen, großen, wasserklaren Kristallen aus. Wahrscheinlich kommt auch dieser Verbindung in Analogie mit der „Zirkonylschwefelsäure" die Formel einer Zirkonylsalpetersäure $ZrO(NO_3)_4H_2 \cdot 4H_2O$ zu. Verdampft man die Nitratlösung bei 75°, so scheidet sich ein in Wasser und Alkohol lösliches basisches Nitrat $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ als weißes Pulver ab. Dieses löst sich bei längerem Kochen in absolutem Alkohol. Die Lösung scheidet mit Äther ein Zirkonylnitrat $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ab. Die Nitrate des Handels zeigen infolge verschieden weitgehender hydrolytischer Spaltung wechselnde Zusammensetzung, jedoch erscheint die Auffassung von A. Müller, die „basischen" Zirkoniumnitrate seien sämtlich Gemenge von Nitrat und ursprünglich kolloidal gelöstem Oxyd, nicht gerechtfertigt, da die nach dem bezeichneten Verfahren von Rosenheim und Frank dargestellten Zirkonylnitrate zweifellos einheitlich zusammengesetzt sind (Hermann[22]), Paykull[58]), Mandl[130]), Rosenheim und Frank[152]), A. Müller[158])).

Zirkoniumphosphat. Die Angaben über das Resultat der Einwirkung der verschiedenen Phosphorsäuren und der Alkaliphosphate auf Zirkoniumoxyd, -hydroxyd und die Lösungen der Zirkoniumsalze, die sich in der Literatur finden, sind vielfach unklar und zum Teil wahrscheinlich irrtümlich, insofern es sich in vielen Fällen sicher nicht um einheitliche Verbindungen handelt. Orthophosphate entstehen in Form gelatinöser Niederschläge durch Fällung von Zirkoniumsalzlösungen mit Orthophosphorsäure oder

Natriumphosphat. Nach dem Trocknen bilden sie amorphe weiße Pulver, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Salzsäure sind. Durch Zusammenschmelzen von glasiger Phosphorsäure mit ZrO_2 erhielt Knop Kristalle der Zusammensetzung $ZrO_2 \cdot P_2O_5$, die also als Zirkoniumpyrophosphat aufzufassen sind.

Aus einer Lösung von Zirkoniumdioxydhydrat in sirupöser Phosphorsäure in der Hitze kristallisieren nach Hautefeuille und Margottet kubische oder oktaedrische Kristalle der Verbindung $2ZrO_2 \cdot P_2O_5$, die den entsprechenden Silicium-, Titan- und Zinnverbindungen analog ist.

Paykull[58]), Weibull[68]), Knop[55]), Hautefeuille und Margottet[71]).

Doppelphosphate des Zirkoniums wurden von Troost und Ouvrard[72, 79])) durch Schmelzen von Zirkonerde, von amorphem Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid mit Ortho-, Meta- oder Pyrophosphaten und Auslaugen der Schmelze mit angesäuertem Wasser dargestellt. So erhält man hexagonal-rhomboedrische Kristalle von $K_2O \cdot 4ZrO_2 \cdot 3P_2O_5$, $D_{12} = 3{,}18$. Sie werden von Säuren nicht angegriffen. Ferner $K_2O \cdot ZrO_2 \cdot P_2O_5$, farblose, hexagonale Blättchen, $D_7 = 3{,}076$. Bemerkenswert ist, daß die auf entsprechende Weise dargestellten Doppelphosphate des Thoriums zwar analog zusammengesetzt, aber nicht isomorph mit denen des Zirkoniums sind. Von Natriumsalzen sind bekannt: $Na_2O \cdot 4ZrO_2 \cdot 3P_2O_5$, $D_{12} = 3{,}10$; $6Na_2O \cdot 3ZrO_2 \cdot 4P_2O_5$, $D_{14} = 2{,}88$ und $4Na_2O \cdot ZrO_2 \cdot 2P_2O_5$, $D_{14} = 2{,}43$.

Zirkoniumarsenat. Auf Zusatz von Natriumarsenat zu einer angesäuerten Zirkoniumchloridlösung entsteht ein amorpher Niederschlag $3ZrO_2 \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$. Dinatriumarsenat fällt aus der Sulfatlösung ein in Wasser und Salzsäure unlösliches Pulver von wechselnder Zusammensetzung (Weibull[68]), Paykull[58])).

Zirkoniumcarbonat. Entsprechend seiner schwach elektropositiven Natur vermag das Zirkonium kein neutrales Carbonat zu bilden. In der Literatur findet man nur das basische Carbonat $3ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot H_2O$ erwähnt. Es bildet sich durch Fällung einer Zirkoniumsalzlösung mit Alkalicarbonat oder durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf in Wasser suspendiertes Hydroxyd als weißer Niederschlag, der in einem Überschuß von Alkalicarbonat oder -bicarbonat löslich ist. Eine solche Lösung scheidet beim Kochen Hydroxyd ab (Berzelius[11])). Mandl[130]) empfiehlt, das Carbonat durch Einfließenlassen einer Nitratlösung in Ammoniumcarbonat und Durchleiten von Kohlensäure darzustellen, wobei ein Überschuß des ersteren zu vermeiden ist. Das Carbonat löst sich klar in Essigsäure.

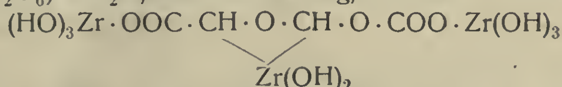
Zirkoniumsilicat. Der Zirkon, das in der Natur vorkommende Zirkoniumsilicat, $ZrSiO_4$ ist auf verschiedene Weise künstlich dargestellt worden, so von Daubrée[29]) durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf ZrO_2, von Deville u. Caron[35, 42]) durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf hoch erhitztes ZrO_2 oder auf abwechselnde Schichten von ZrO_2 und SiO_2, von Bailey[81]) durch Einwirkung von Zirkoniumfluorid auf Quarz, von Hautefeuille und Perrey[80]) durch lang andauernde Einwirkung von Lithiumdimolybdat auf ein Gemisch von ZrO_2 und SiO_2 bei 700^0, von Chroustschoff[91]) durch Erhitzen von gelatinöser Kieselsäure mit Zirkoniumhydroxyd auf Rotglut im geschlossenen Stahlgefäß.

Zirkoniumformiat. Die Lösung von Zirkoniumsalzen wird in der Hitze auf Zusatz von Natriumformiat gefällt; es entsteht nach Haber[116]) ein basisches Salz.

Zirkoniumacetat. Zirkoniumhydroxyd löst sich nicht in Essigsäure, Natriumacetat fällt in der Hitze ein basisches Acetat, dessen Lösung in Essigsäure nach dem Eindampfen einen gummiartigen Rückstand ergibt, der sich in Wasser leicht löst[116]). Mandl[130]). Die Lösung des wasserfreien Zirkoniumchlorids in Eisessig scheidet beim Erkalten das Tetraacetat $Zr(CH_3 \cdot CO_2)_4$ in kristallinischer Form ab. Es verliert an der Luft sofort Essigsäure und geht über Schwefelsäure in Zirkonylacetat $ZrO(CH_3 \cdot CO_2)_2$ über. Letzteres ist an trockener Luft beständig und in Wasser und Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung erleidet schon bei 25° eine schnell und vollständig verlaufende Hydrolyse. Dialysiert man die Lösung, so erhält man ein Hydrosol des Zirkoniumhydroxyds, das beim Erhitzen oder auf Zusatz eines Salzes zu einer klaren Gallerte erstarrt (Rosenheim u. Hertzmann[153])).

Zirkoniumoxalat. Zirkoniumsalze werden von Oxalsäure und von Ammoniumoxalat gefällt, doch löst sich der Niederschlag im Überschusse des Fällungsmittels auf. Über das abweichende Verhalten der Sulfatlösung siehe unter Zirkoniumsulfat. — Ein neutrales Oxalat des Zirkoniums hat bisher nicht dargestellt werden können. Beim Zusatz von Oxalsäure zur wäßrigen Lösung eines Zirkoniumsalzes, event. unter Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure, fällt stets ein Zirkonyloxalat der Zusammensetzung $ZrO \cdot C_2O_4 \cdot H_2O$ oder $4 H_2O$ in Form eines weißen Pulvers, das durch heißes Wasser hydrolytisch zersetzt wird. Sättigt man dagegen Oxalsäure mit Zirkoniumhydroxyd ab, so scheidet sich beim Verdunsten ein in großen Prismen kristallisierendes saures Oxalat $Zr(OH)(C_2O_4H)_3 \cdot 7 H_2O$ aus. Die Neigung der Zirkoniumoxalsäure zur Komplexbildung geht aus der leichten Bildung von Zirkoniumalkalioxalaten aus wäßriger Lösung hervor. Durch Absättigung der Lösungen der Alkalihydrooxalate mit $Zr(OH)_4$ erhält man kristallisierende Komplexe $Zr(C_2O_4K)_4 \cdot 5 (4) H_2O$, $Zr(C_2O_4NH_4)_4 \cdot 6 H_2O$ und $Zr(C_2O_4Na)_4 \cdot 4 H_2O$. Im Gegensatz zu dieser von Paykull[62]), von Mandl[130]) und von Rosenheim und Frank[152]) übereinstimmend ermittelten Zusammensetzung geben Venable und Baskerville[108]) dem Natrium- und dem Kaliumsalze die Formeln: $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 3 Na_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 5 H_2O$ und $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2 (K_2C_2O_4)_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 8 H_2O$. Dargestellt wurden diese durch Lösen des Hydroxyds in einer konzentrierten Oxalsäurelösung und Neutralisation mit KOH resp. NaOH.

Zirkoniumtartrat. Hornberger[61]) gibt die Zusammensetzung des auf Zusatz von Weinsäure zu Lösungen von Zirkonylsalzen entstehenden Niederschlages als $ZrO(C_4H_4O_6)$ an, dagegen finden Rosenheim und Frank[152]) $Zr_3(OH)_8(C_4H_2O_6) \cdot 6 H_2O$, eine Verbindung, die als



aufgefaßt werden kann. Ihre Löslichkeit in Alkalien erweist die Tendenz zur Bildung komplexer Alkalizirkoniumtartrate. Hiermit im Einklang steht die Beobachtung, daß das optische Drehungsvermögen von alkalischen Weinsäurelösungen durch Zusatz von Zirkonylsalzen außerordentlich erhöht wird[127]). Die kristallisierte Verbindung $K_4Zr(C_4H_2O_6)_4 \cdot 8 H_2O$, die Mandl aus Lösungen von Zirkoniumcarbonat in Kaliumhydrotartrat erhielt, konnten Rosenheim und Frank nicht gewinnen, dagegen kristallisierten aus Lösungen des Zirkoniumtartrats in der zur Lösung gerade notwendigen Menge Ätzkali kleine, leicht lösliche Nadeln von $ZrO(C_4H_4O_6K)_2 \cdot 3 H_2O$; dieses Kaliumsalz ist den Thoriumalkalitartraten analog zusammengesetzt[129]).

Außer mit den angeführten organischen Säuren vermag das Zirkonium mit einer großen Reihe anderer organischer Säuren Verbindungen von mehr oder weniger komplexem Charakter einzugehen. Mandl[130]) hat den Zusammenhang zwischen dem Charakter der organischen Säuren und der komplexen Natur der aus ihnen entstehenden Zirkoniumverbindungen in einer eingehenden Untersuchung behandelt, auf die hier nur hingewiesen sei.

Zirkoniumacetylacetonat. In eine kalte Lösung von Zirkoniumnitrat wird Acetylaceton und gleichzeitig eine Sodalösung eingetragen, so daß sich ersteres löst und die Reaktion immer schwach sauer bleibt. Es kristallisiert ein wasserhaltiges Acetylacetonat $Zr(C_5H_7O_2) \cdot 10 H_2O$, welches nach mehrfachem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in das wasserfreie, in Nadeln kristallisierende Salz übergeht (W. Biltz und Clinch[135])).

R. J. Meyer.

Literatur.

1789.

1) Klaproth, Klapr. Beitr. **1**, 203; Crells Ann. **1**, 7.

1795.

2) Klaproth, Klapr. Beitr. **1**, 227.

1803.

3) Klaproth, Phil. Mag. **17**, 237.

1807.

4) Klaproth, Gehlens Journ. **4**, 386.

1818.

5) Berzelius, Afhandl. Fys. Kem. **5**, 86.

1820.

6) Pfaff, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **28**, 102.

7) Dubois u. Silveira, Ann. chim. phys. [2] **14**, 110.

8) Chevreul, Ann. chim. phys. [2] **13**, 245; Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. [**29**, 144.

1822.

9) Stromeyer, Berzelius' Jahresber. **1**, 40.

1824.

10) Berzelius, Sv. Vet. Akad. Handl. **1824**, 295; Pogg. Ann. **4**, 117.

1825.

11) Berzelius, Ann. chim. phys. [2] **29**, 337.

1826.

12) Berzelius, Pogg. Ann. **6**, 231; **7**, 24, 144, 273; **8**, 186, 279.

1827.

13) Berzelius, Pogg. Ann. **10**, 341.

1831.

14) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 58.

1832.

15) Berthier, Ann. chim. phys. **50**, 362, 375; Lieb. Ann. **5**, 246, 258.

1833.

16) Berzelius, Pharm. Centralbl. **4**, 3.

1834.

17) Berzelius, Pharm. Centralbl. **5**, 2; Pogg. Ann. **32**, 594, 607.

1835.

18) Berzelius, Pharm. Centralbl. **6**, 2; **7**, 42; Pogg. Ann. **36**, 18.

1839.

19) Wöhler, Pogg. Ann. **48**, 94.

1840.

20) H. Rose, Pogg. Ann. **48**, 575.

1843.

21) Berthier, Ann. chim. phys. [3] **7**, 74.

1844.

22) Hermann, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 75; Berzelius' Jahresber. **25**, 147.

1845.

23) Svanberg, Oefv. K. Vet. Förh. **1845**, No. 3, 37; Pogg. Ann. **65**, 317.

1850.

24) Sjögren, Pogg. Ann. **79**, 300; Jahresber. **1850**, 738.
25) Rivot, Ann. chim. phys. [3] **30**, 188; Lieb. Ann. **78**, 212; Jahresber. **1850**, 599.

1852.

26) Sjögren, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **3**, 465; Jahresber. **1853**, 349.

1853.

27) Berlin, Journ. f. prakt. Chem. **58**, 145; Jahresber. **1853**, 349, 350. [328.
28) Frémy, Compt. rend. **36**, 178; Ann. chim. phys. [3] **38**, 326; Jahresber. **1853**,

1854.

29) Daubrée, Compt. rend. **39**, 153; Jahresber. **1854**, 9.
30) Brush, Am. Journ. Soc. [2] **18**, 415; Journ. f. prakt. Chem. **62**, 6.

1856.

31) Sainte Claire-Deville, Ann. chim. phys. [3] **49**, 84; Jahresber. **1856**, 345.

1857.

32) Deville u. Troost, Compt. rend. **45**, 821; Jahresber. **1857**, 11.
33) Warren, Pogg. Ann. **102**, 449; Jahresber. **1857**, 158.

1858.

34) Chancel, Compt. rend. **46**, 987; Journ. f. prakt. Chem. **74**, 471; Jahresber. **1858**, 616.
35) Deville u. Caron, Compt. rend. **46**, 764; Ann. chim. phys. [4] **5**, 109; Jahresber. **1858**, 2.

1859.

36) Potyka, Jahresber. **1859**, 677.
37) Strohmeyer, Lieb. Ann. **113**, 127; Jahresber. **1859**, 678.
38) G. Rose, Pogg. Ann. **107**, 602; Jahresber. **1859**, 151.
39) Mallet, Am. Journ. of Sc. [2] **28**, 349; Jahresber. **1859**, 145.

1860.

40) Marignac, Ann. chim. phys. [3] **60**, 257; Compt. rend. **50**, 952; Jahresber. **1860**, 134.

1861.

41) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 625; Jahresber. **1861**, 201.
42) Deville, Compt. rend. **52**, 780; Jahresber. **1861**, 2.

1865.

43) Troost, Compt. rend. **61**, 109; Jahresber. **1865**, 182.
44) Hiortdahl, Compt. rend. **61**, 175, 213; Jahresber. **1865**, 184.
45) Phipson, Compt. rend. **61**, 175; Jahresber. **1865**, 184.
45a) Pisani, Compt. rend. **57**, 298; Jahresber. **1864**, 705.

1866.

46) Hermann, Journ. f. prakt. Chem. **97**, 321; Jahresber. **1866**, 191.
47) Hermann, Journ. f. prakt. Chem. **97**, 330; Jahresber. **1866**, 189.

1868.

48) Thalén, Acta Soc. Upsal. **3**, 6; Ann. chim. phys. [4] **18**, 228.

1869.

49) Sorby, Proc. Lond. Roy. Soc. **17**, 511; **18**, 197; Jahresber. **1869**, 261.
49a) Forbes, Chem. News **19**, 277.
49b) Streit u. Franz, Journ. f. prakt. Chem. **108**, 75; Jahresber. **1869**, 915.

1870.

50) Franz, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **3**, 58; Jahresber. **1870**, 329.
51) Melliss, Bull. soc. chim. **14**, 204; Lieb. Ann. **153**, 328.
52) Wunder, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 206.

1871.

53) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **73**, 563; Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**, 298; Jahresber. **1871**, 293.
54) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **73**, 620; Jahresber. **1871**, 169.
55) Knop, Lieb. Ann. **157**, 363; **159**, 36; Jahresber. **1871**, 322.

1872.

56) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **75**, 1819; Jahresber. **1872**, 226.

1873.

57) Mixter u. Dana, Lieb. Ann. **169**, 388; Jahresber. **1873**, 58.
58) Paykull, Oefvers. Sv. Akad. Förh. **1873**, 22; Ber. d. dtsch. chem. Ges. **1873**, 1467; Jahresber. **1873**, 263.

1875.

59) Endemann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **11**, 219; Jahresber. **1875**, 219.
60) Nilson, Researches on Salts of Selenious Acid., Upsala **1875**.

1876.

61) Hornberger, Lieb. Ann. **181**, 232; Jahresber. **1876**, 240.

1879.

62) Paykull, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **12**, 1719; Jahresber. **1879**, 241.

1880.

63) Soret, Arch. sc. phys. nat. Genève [3] **4**, 261; Jahresber. **1880**, 214.
64) Nilson u. Pettersson, Compt. rend. **91**, 232; Jahresber. **1880**, 237.

1881.

65) Lockyer, Phil. Transact. **1881**, 173.
66) Classen, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **14**, 2782; Ztschr. f. analyt. Chem. **1883**, 420.

1882.

67) Weller, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **14**, 2592; Jahresber. **1882**, 1292.

1883.

68) Weibull, Om Zirkonium och dess föreningar. Lunds Univers. Årsskrift 1883.

1885.

69) Linnemann, Monatsh. f. Chem. **6**, 531, 536; Jahresber. **1885**, 2271.
70) Cleve, Bull. soc. chim. **43**, 57; Jahresber. **1885**, 492.

1886.

71) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. **102**, 1017; Jahresber. **1886**, 447.
72) Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **102**, 1422; Jahresber. **1886**, 453.
73) Bailey, Journ. chem. Soc. **49**, 149, 481; Jahresber. **1886**, 1942.

1887.

74) Hinzberg, Lieb. Ann. **239**, 253; Jahresber. **1887**, 553.
75) Demarçay, Compt. rend. **104**, 113; Jahresber. **1887**, 380.
76) L. Meyer u. Wilkins, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **20**, 683; Jahresber. **1887**, 379.
77) Weibull, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **20**, 1394; Jahresber. **1887**, 553.
78) Ditte, Compt. rend. **104**, 172; Jahresber. **1887**, 547.
79) Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **105**, 30 u. 255; Jahresber. **1887**, 554.

1888.

80) Hautefeuille u. Perrey, Compt. rend. **107**, 1000; Jahresber. **1888**, 638.

1889.

81) Bailey, Proc. Lond. Roy. Soc. **46**, 74; Journ. chem. Soc. **58**, 705; Jahresber. **1889**, 113.
82) Davis, Am. Chem. Journ. **11**, 26; Jahresber. **1889**, 2388.

1890.

83) Winkler, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **23**, 2664; Chem. Centralbl. **1890**, II, 644.
84) Hautefeuille u. Perrey, Compt. rend. **110**, 1038.

1891.

85) Venable, Am. Chem. Journ. **5**, 551; Chem. Centralbl. **1892**, I, 149.
86) Cl. Winkler, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **24**, 888; Chem. Centralbl. **1891**, I, 912.
87) Ouvrard, Compt. rend. **112**, 1444; Chem. Centralbl. **1891**, II, 248.
88) Ouvrard, Compt. rend. **113**, 80; Chem. Centralbl. **1891**, II, 415.

1892.

89) Hussak, N. Jahrb. f. Min. **1892**, II, 141; **1893**, I, 89.
90) Venable, Am. Chem. Journ. **5**, 551; Chem. Centralbl. **1892**, I, 149.
91) v. Chroustschoff, Jahrb. f. Min. **1892**, II, 232; Chem. Centralbl. **1893**, I, 123; II, 880.
92) Hanriot, Bull. soc. chim. [3] **7**, 161.

1893.

93) Fletcher, Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. No. 46, **10**, 148; Ztschr. f. Kristallogr. **25**, 297, 1896.
94) Troost, Compt. rend. **116**, 1227; Journ. Chem. Soc. **64** [2], 473; Chem. Centralbl. **1893**, II, 191.
95) Troost, Compt. rend. **116**, 1428; Journ. Chem. Soc. **64** [2], 532; Chem. Centralbl. **1893**, II, 356.
96) Moissan, Compt. rend. **116**, 1222; Chem. Centralbl. **1893**, II, 190; Le four électrique Paris, G. Steinheil 1897, p. 248.

1894.

97) Venable, Journ. Am. Chem. Soc. **16**, 469; Chem. Centralbl. **1894**, II, 299.
98) Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc. **16**, 475; Chem. Centralbl. **1894**, II, 299.

1895.

99) Venable u. Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 448; Chem. Centralbl. **1895**, II, 15.
100) Smith u. Harris, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 654; Chem. Centralbl. **1895**, II, 590. [II, 844.
101) Atkinson u. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 688; Chem. Centralbl. **1895**,
102) Venable, Journ. Chem. Soc. **17**, 842; Chem. Centralbl. **1896**, I, 15.

1896.

103) Moissan u. Lengfeld, Compt. rend. **122**, 651; Bull. soc. chim. [3] **15**, 1275; Chem. Centralbl. **1896**, I, 1887. [II, 11.
104) Venable u. Clarke, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 434; Chem. Centralbl. **1896**,
105) Dennis u. Spencer, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 673; Chem. Centralbl. **1896**, II, 651. [I, 239.
106) Wells u. Foote, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 434; Chem. Centralbl. **1896**,

1897.

107) Wells u. Foote, Am. Journ. of Sc. [4] **3**, 466; Chem. Centralbl. **1897**, II, 94.
108) Venable u. Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc. **19**, 12; Chem. Centralbl. **1897**, I, 905.
109) Delafontaine, Chem. News **75**, 229; Chem. Centralbl. **1897**, II, 94.

1898.

110) Exner u. Haschek, Sitzungsber. Wien **1898**, Kl. IIa, **107**, 813.
111) Rowland u. Harrison, Astrophys. Journ. **7**, 273, 373; Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 117.
112) Venable u. Belden, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 273; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1095. [**1898**, II, 87.
113) Venable u. Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 321; Chem. Centralbl.
114) Matthews, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 815, 839, 843; Chem. Centralbl. **1899**, I, 15.
115) Matthews, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 846; Chem. Centralbl. **1899**, I, 63.
116) Haber, Monatsh. f. Chem. **18**, 687; Chem. Centralbl. **1898**, I, 657.
116a) Ramsay, Ann. Chim. Phys. [7], **13**, 433; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1014.

1899.

117) St. Meyer, Monatsh. f. Chem. **20**, 793; Chem. Centralbl. **1900**, I, 93.

1900.

118) Renaux, Contribution à l'étude de la Zircone. Thèse. Paris-Vincennes 1900.

119) Pissarjewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 609; Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 378; Chem. Centralbl. **1901**, I, 86.

1901.

120) Tucker u. Moody, Proc. Chem. Soc. **17**, 129; Chem. Centralbl. **1901**, II, 14.

1902.

121) Wedekind, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 81; Chem. Centralbl. **1903**, I, 8.

122) Wedekind, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 3929; Chem. Centralbl. **1903**, I, 10.

123) Pissarjewski, Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 359; Chem. Centralbl. **1902**, II, 335.

124) Gutbier u. Hüller, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 92; Chem. Centralbl. **1902**, II, 913.

125) Geisow u. Horkheimer, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 372; Chem. Centralbl. [**1902**, II, 1343.

125a) W. Biltz, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 4431; Chem. Centralbl. **1903**, I, 314.

1903.

126) Hussak u. Reitinger, Ztschr. f. Kristallogr. **37**, 567; Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. **18**, 334.

127) Rimbach u. Schneider, Ztschr. f. physik. Chem. **44**, 482.

128) Daniel u. Leberle, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 393; Chem. Centralbl. **1903**, [I, 996.

129) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 438; Chem. Centralbl. **1903**, II, 330.

130) Mandl, Ztschr. f. anorg. Chem. **37**, 252; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1305.

1904.

131) Hauser, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 2024; Chem. Centralbl. **1904**, II, 85.

132) Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 331; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1639.

133) Exner u. Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektra. 1904, Leipzig u. Wien bei Franz Deuticke.

134) Stähler u. Denk, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 1135; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1129.

135) W. Biltz u. Clinch, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 218; Chem. Centralbl. **1904**, II, 418.

136) Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 87; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1633.

137) Matignon u. Bourion Compt. rend. **138**, 631; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1056.

138) v. Knorre, Ztschr. f. angew. Chem. **1904**, 641, 676; Chem. Centralbl. **1904**, II, 64.

138a) Ruff u. Plato, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 673; Chem. Centralbl. **1904**, I, 855.

1905.

139) Ruff, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 4513; Chem. Centralbl. **1905**, I, 137.

140) Rosenheim u. Frank, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **38**, 812; Chem. Centralbl. **1905**, I, 854.

141) Stähler u. Denk, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **38**, 2611; Chem. Centralbl. **1905**, II, 605.

142) Dittrich u. Pohl, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 236; Chem. Centralbl. **1905**, I, 694.

143) Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 282; Chem. Centralbl. **1905**, I, 660.

144) Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 185; Chem. Centralbl. **1905**, II, 101.

145) Wedekind, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 385; Chem. Centralbl. **1905**, II, 444.

146) Ruer u. Levin, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 449; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1155.

147) Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 456; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1156.

1906.

148) E. Wedekind, 78. Vers. d. dtsch. Naturf. u. Ärzte zu Stuttgart, Abt. f. Chemie, S. 107.

149) Hönigschmid, Compt. rend. **143**, 224; Chem. Centralbl. **1906**, II, 853.

150) van Bemmelen, Ztschr. f. anorg. Chem. **49**, 125; Chem. Centralbl. **1906**, II, 10.

151) W. Biltz u. Geibel, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen **1906**, 141; Chem. Centralbl. **1906**, II, 852.

151a) Kitchin u. Winterson, Proc. Chem. Soc. **22**, 251; Journ. Chem. Soc. **89**, 1568; Chem. Centralbl. **1907**, I, 291.

1907.

152) Rosenheim u. Frank, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **40**, 803; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1020.

153) Rosenheim u. Hertzmann, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **40**, 810; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1021.

153a) Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 196; Chem. Centralbl. **1907**, II, 668.

154) Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 74; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1174.

155) Hauser, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 363; Chem. Centralbl. **1908**, I, 7.

156) Böhm, Chem.-Ztg. **30**, 694, 729, 753; Journ. f. Gasbel. **49**, 709; Chem.-Ztg. **31**, 985, 1014, 1037, 1049; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1025; **1907**, II, 1714.

157) Wedekind, Chem.-Ztg. **31**, 654; Chem. Centralbl. **1907**, II, 667.

158) A. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 316; Chem. Centralbl. **1907**, I, 689.

159) Dittrich u. Freund, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 337, 344, 346, 348; Chem. Centralbl. **1908**, I, 297, 298.

1908.

160) Wedekind, Zeitschr. angew. Chem. **21**, 2270; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1851.

161) v. Antropoff, Zeitschr. Elektrochem. **14**, 585; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1332.

162) Cumming, Proc. Chem. Soc. **24**, 28; Journ. Chem. Soc. **93**, 350; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1736.

163) Greenwood, Journ. Chem. Soc. **93**, 1483; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1156.

164) Gewecke, Lieb. Ann. **361**, 79; Chem. Centralbl. **1908**, II, 29.

165) Peters, Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 3173; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1235.

166) Wolter, Chem.-Ztg. **32**, 606; Chem. Centralbl. **1908**, II, 671.

167) Lehmann, Untersuchungen über das Zirkonoxyd und seine Verwendung. Dissert. d. K. Techn. Hochsch. zu München. München **1908**.

1909.

168) Weiß u. Neumann, Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums. Nach dem Manuskript der Verfasser. (Noch nicht veröffentlicht.)

169) Weiß, Untersuchungen über natürliches Zirkondioxyd. Nach dem Manuskript des Verfassers. (Noch nicht veröffentlicht.)

Abgeschlossen im März 1909.

R. J. Meyer.

Zinn. Sn.

Atomgewicht des Zinns, $Sn = 119,06$ ($O = 16$, $Ag = 107,833$).

a) Wahl des Atomgewichts.

Für das Atomgewicht des Zinns, beziehungsweise für sein Äquivalent, wurde seit Beginn unserer Atomgewichtsära einer der folgenden Werte angenommen, je nachdem man die Zusammensetzung seiner beiden salzbildenden Oxyde durch die nachstehenden Formeln ausdrückte:

Zinnoxydul	Sn_2O	SnO	SnO_2
Zinnoxyd	SnO	SnO_2	SnO_4
Atomgewicht ($O = 16$) .	59	118	236
Äquivalent ($O = 8$) . .	29,5	59	118.

Die Formeln SnO_2 und SnO_4 wurden von Berzelius angenommen, weil er erkannte, daß das Zinnoxydul eine analoge Zusammensetzung besitzt wie die übrigen Oxydule oder Monoxyde Kaliumoxyd KO_2, Zinkoxyd ZnO_2. Bleioxyd PbO_2 usw. Die Zusammensetzung der zweimal so viel Sauerstoff enthaltenden Zinnsäure (-anhydrid oder Zinnoxyd) mußte dann durch die Formel SnO_4, analog der Titansäure TiO_4 oder dem braunen Bleioxyd PbO_4, ausgedrückt werden. Aus den besonders in der entsprechenden Abteilung beim Atomgewicht des Natriums angeführten Gründen änderte Berzelius im Jahre 1826 seine Oxydformeln wie FeO_2, FeO_3, SnO_4, indem er die Atomgewichte der Elemente halbierte und seit der Zeit nahm er die Formeln SnO und SnO_2 an.

Die Formeln Sn_2O und SnO wurden den beiden Oxyden des Zinns von Dumas[1]) 1826 zuerteilt. Er bestimmte die Dampfdichte des Spiritus fumans Libavii und fand diese zu $d = 9,1997$ (Luft $= 1$) oder das Gewicht eines Liters $= 11,9514$ g. Diese Zahlen würden zu dem Molekulargewicht $SnCl_4 = 265,9$ resp. $267,7$ geführt haben, wenn dieser Begriff Dumas damals klar gewesen wäre, denn dasselbe soll $SnCl_4 = 261$ betragen.

Dumas sah aber, daß dem Zinnchlorid nach der damaligen alten, unrichtigen Ansicht von Berzelius ($Sn = 236$) die Zusammensetzung $SnCl_8$ zukommen müßte, mit welcher aber das von ihm erhaltene Resultat der Dampfdichtebestimmung unvereinbar ist, denn es wird dabei eine wenig wahrscheinliche Kombination und eine Kondensation von 8 Vol. Cl + 1 Vol. Sn-Dampf zu 4 Vol. angenommen. Halbiert man das Atomgewicht zu $Sn = 118$, so würden im Chlorid 4 Vol. Chlor mit 1 Vol. Zinndampf zu 2 Volumen kondensiert sein, was leider Dumas damals für ebenso unwahrscheinlich hielt, wie eine gleiche Kondensation und Zusammensetzung bei den analogen Chloriden des Siliciums und des Titans (siehe die betreffenden Atomgewichte). Zum

Unglück konnte Dumas die Volume weiter halbieren (was beim PCl_3 nicht geht) und nahm als Atomgewicht diejenige Menge Zinn an, die sich mit 2 Vol. Chlor zu einem Volum Zinnperchloriddampf kondensiert. Letzteres erhält die Formel $SnCl_2$, entsprechend dem Oxyd SnO und das Oxydul ist dann Sn_2O, das Zinnchlorür SnCl.

Die Annahmen von Dumas erwiesen sich als unrichtig, während die richtigen Annahmen von Berzelius aus dem Jahre 1826 durch die weiter unten angeführten Gesetze und Regeln ihre Bestätigung fanden.

Dalton, 1808, nahm als Atomgewicht Sn = 50 (O = 7) an, was Sn = 57 (O = 8) entspricht. Meinecke, 1817, nahm Sn = 36 (H = 1, O = 8) an, Bischoff, 1819, nahm Sn = 117,6 (O = 8) an, Thomson, 1822, Sn = 60 (O = 8), Gmelin, 1826, Sn = 59,00 (O = 8), Despretz, 1826 und Thénard, 1826 nahmen Sn = 58,8 (O = 8) an, und gleiche Zahlen Sn = 58,8 oder 58,9 nahmen auch Meißner, 1834, Kühn, 1837 und Cauchy, 1838, für das Äquivalent (O = 8) an.

Bei der Äquivalentnotation wurden die beiden Oxyde des Zinns ebenfalls SnO und SnO_2 geschrieben, während den Chloriden die Formeln SnCl und $SnCl_2$ gegeben wurden.

Wir nehmen die Zahl Sn 118 oder 119 als Atomgewicht des Zinns an, da sie sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln befindet:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro; denn die Zahl 119 stellt die kleinste Menge Zinn vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen anorganischen und organischen Verbindungen befindet.

Auch mit der Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen, oder kürzer, mit dem Lösungsgesetz von van't Hoff steht unser Atomgewicht des Zinns im Einklange. In den wäßrigen Lösungen der Zinnverbindungen werden dem Atomgewicht Sn = 119 entsprechende Ionen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot}$ angenommen. In den ersteren ist die positive Polarität schwächer entwickelt, da das Zinntetrachlorid ein Chloranhydrid ist, und deshalb unterliegen seine Lösungen der Hydrolyse, während im Ion $Sn^{\cdot\cdot}$ die positive Polarität viel stärker entwickelt ist und derjenigen der Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ nahe steht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit; denn die spezifische Wärme des metallischen Zinns ergibt Werte für die Atomwärme, $a \cdot c = 6,65$ (fest) und 7,58 (flüssig), von denen besonders der erstere mit dem konventionellen Normalwerte identisch ist.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Der Zinnstein (SnO_2) ist mit dem Rutil ($\alpha\,TiO_2$) isomorph, ferner sind die Fluostannate isomorph mit gewissen Fluotitanaten und Fluozirkonaten, wie bei den betreffenden Elementen des näheren angeführt wurde, und endlich sind auch die Doppelsalze $3KF \cdot HF \cdot SnF_4$ und $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$ isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew; denn die Eigenschaften des Zinns und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 119 eines in der IV. Gruppe, 7. Reihe (IV—7) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Gay-Lussac, 1811[2]), gibt an, daß ein Teil metallisches Zinn nach der Oxydation mit Salpetersäure und Glühen des erhaltenen Zinnoxyds 1,272 Teile SnO_2 liefert. Daraus ergibt sich das Verhältnis $Sn : O_2 = 100 : 27,2$ und das Atomgewicht . **Sn = 117,65.**

2. Berzelius[3]), 1812. Es ist auffallend, daß in den berühmtesten Werken über Atomgewichtsbestimmungen, z. B. von Becker[4]), Lothar Meyer und Seubert[5]) und von Clarke[6]), ja sogar von Berzelius[3]) selbst in dessen Lehrbuch, die von Berzelius ausgeführten Versuche nur unvollständig und zwar zuungunsten von Berzelius zitiert werden, denn es wird nur das erste, weniger genaue Resultat, und dazu noch ohne Angabe der Gewichtsmengen in Grammen, nicht aber das zweite, genauere, wiedergegeben. Berzelius sagt: „10 g reine Zinnfolie wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben durch reine Salpetersäure oxydiert, die Flüssigkeit wurde verdunstet und das Oxyd im Kolben geglüht. Das so erhaltene Zinnoxyd hatte eine leicht strohgelbe Farbe und wog 12,72 g. In einem anderen Versuch erhielt ich nur 12,71 g." Es ist nicht klar, warum Berzelius dem ersten Resultat den Vorzug gibt.

Aus dem ersten Verhältnis Sn : 2O = 100 : 27,2 folgt das Atomgewicht **Sn = 117,65.**

Aus der zweiten Verhältniszahl Sn : 2O = 100 : 27,1 folgt der der Wahrheit näher liegende Wert für das Atomgewicht **Sn = 118,08.**

3. Mulder[7]), 1849, zitiert auch als Mulder und Vlaanderen. Bei der Oxydation von fast reinem Bancazinn wurde als Mittel von 20 Versuchen der Wert **Sn = 117,00** erhalten. Es wurde dann reines Zinn durch Reduktion von Zinnoxyd mit schwarzem Fluß dargestellt, und 100 Teile Zinn lieferten bei der Oxydation in drei Versuchen 127,43 bis 127,56 SnO_2. Aus dem mittleren Verhältnis Sn : 2O = 100 : 27,517 folgt das Atomgewicht **Sn = 116,30.**

4. Vlaanderen[8]), 1858, oxydierte Zinn zu Zinnoxyd und reduzierte das letztere zu Zinn in Gefäßen von verschiedenem Material. Die besten Resultate gab die Reduktion des in Platingefäßen geglühten Zinnoxyds durch Wasserstoff in Porzellangefäßen, denn in Glas- oder Porzellangefäßen geglühtes Zinnoxyd okkludierte stets Salpetersäure. Seine Versuche ergaben für das Äquivalent die Zahlen Sn = 59,04 bis 59,12, denen die Atomgewichtswerte Sn = 118,08 bis 118,24 entsprachen. Im Mittel fand er demnach das Atomgewicht **Sn = 118,16.**

5. Dumas[9]), 1859, bestimmte das Atomgewicht nach zweierlei Methode.

a) Reines Zinn wurde im harten Glaskolben durch Salpetersäure oxydiert und das Oxyd im Glaskolben geglüht. Er erhielt das Atomgewicht **Sn = 117,58**, aber das Zinnoxyd soll noch Wasser enthalten haben. Beim Glühen des Oxyds im Platintiegel, wobei aus 12,443 und 15,976g g Sn 15,820 und 20,301 g SnO_2 oder aus 100 Teilen Sn 127,14 und 127,07 Teile SnO_2 erhalten wurden, ergab sich im Mittel das Verhältnis Sn : 2O = 100 : 27,105 und daraus das Atomgewicht **Sn = 118,06.**

b) Liest man in den oben zitierten Werken, daß Dumas das Chlor von in Glaskügelchen abgewogenem Zinntetrachlorid durch eine Silberlösung von bekanntem Gehalt titrierte, so scheint die Methode ungemein einfach und mit modernen Mitteln nachahmenswert zu sein. In Wirklichkeit aber war das Verfahren viel komplizierter und gar nicht einwandfrei, denn die wäßrige Lösung gewogener Zinnchloridmengen wurde zunächst mit einer Auflösung der theoretisch berechneten Menge von Silber in verdünnter Salpetersäure versetzt, und dann wurde alles aufgekocht und die klare Lösung von dem aus Chlorsilber und Zinnsäure bestehenden Niederschlag wurde abfiltriert. In dieser klaren Lösung erzeugte titriertes Silbernitrat noch eine schwache Trübung, und der Überschuß an Silber wurde durch eine titrierte Kochsalzlösung

ermittelt. Die von Bongartz und Classen[10]) ausgesprochene Befürchtung, daß sich dabei freie Salzsäure verflüchtigen könnte, erscheint unbegründet, denn in einer so wenig konzentrierten Lösung kann man wohl nur nichtflüchtige Chlorionen voraussetzen, und es müßte Dumas infolge eines solchen Verlustes ein zu hohes Atomgewicht gefunden haben, was nicht der Fall war. Dagegen kann man als sicher annehmen, daß von der ausgeschiedenen Zinnsäure etwas Silbernitrat gebunden oder okkludiert wurde, und das würde zu einem zu niedrigen Atomgewichtswerte führen.

Dumas führte zwei Versuche aus, in denen 1,839 resp. 2,665 g $SnCl_4$ verwendet und 3,054 resp. 4,427 g Ag verbraucht wurden, oder 100 Teilen Silber entsprechen 60,199 resp. 60,216 Teile $SnCl_4$. Aus dem mittleren Verhältnis $SnCl_4 : 4Ag = 60,207 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Zinns **Sn = 117,98.**

6. Van der Plaats[10]), 1885, bestimmte das Atomgewicht des Zinns sowohl durch Oxydation des Metalls, als auch durch Reduktion des Zinnoxyds im Porzellantiegel.

a) Bei der Oxydation wurden in drei Versuchen aus 9,6756 bis 23,4211 g Sn 12,2967 bis 29,7667 SnO_2, oder aus 100 Teilen Sn 127,091—127,114 Teile SnO_2 erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $Sn : 2O = 100 : 27,099$ ergibt sich das Atomgewicht **Sn = 118,09.**

b) Bei der Reduktion wurden in vier Versuchen aus 2,9935—5,5015 g SnO_2 2,3533—4,3280 g Sn, oder aus 127,086—127,117 Teilen SnO_2 100 Teile Sn erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $Sn : 2O = 100 : 27,103$ ergibt sich das Atomgewicht **Sn = 118,07.**

7. Bongartz und Classen[10]), 1888, führten eine eingehende Untersuchung über das Atomgewicht des Zinns aus. Das Zinn wurde dadurch gereinigt, daß es zuerst in das Tetrachlorid übergeführt wurde. Dieses wurde durch Destillation gereinigt, und dann seine Lösung in der Form des Natriumsulfosalzes elektrolysiert. Das Atomgewicht wurde nach den folgenden fünf Methoden bestimmt. Vakuumkorrektionen wurden nicht angebracht.

a) Oxydation des Zinns zu Zinnoxyd. Das elektrolytisch abgeschiedene, gewaschene und nur bei 100^0 getrocknete Zinn wurde durch Salpetersäure oxydiert. Das erhaltene Zinnoxyd wurde schließlich in einer Muffel mehrere Stunden geglüht.

Es wurden elf Versuche ausgeführt, wobei aus 2,5673 bis 11,2424 g Sn 3,2570 bis 14,2665 g SnO_2 erhalten wurden. Das Verhältnis gibt Clarke im Mittel zu $Sn : 2O = 100 : 26,877$ an (Min. = 26,831; Max. = 26,935) und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Zinns **Sn = 119,34.**

b) Ermittlung des Verhältnisses $2NH_4Cl \cdot SnCl_4 : Sn$. Das aus reinem Material dargestellte und umkristallisierte Salz $(NH_4)_2SnCl_6$ wurde in einer Lösung von saurem Ammoniumoxalat gelöst und elektrolysiert, und das ausgeschiedene Zinn gewogen. Es wurden 16 Versuche ausgeführt, wobei aus 1,5785—18,6635 g betragenden Mengen des Salzes $(NH_4)_2SnCl_6$ 0,5108 bis 6,0415 g betragende Mengen von Zinn erhalten wurden. Clarke gibt im Mittel das Verhältnis $(NH_4)_2SnCl_6 : Sn = 100 : 32,369$ (Min. = 32,347; Max. = 32,393) und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Sn = 119,09.**

c) Ermittlung des Verhältnisses $2KCl \cdot SnCl_4 : Sn$. Die Elektrolyse des umkristallisierten Salzes wurde ebenfalls in einer sauren Ammoniumoxalatlösung vorgenommen, doch mußte dies, um das Ausscheiden des Kaliumhydrooxalats zu vermeiden, bei $30—40^0$ geschehen.

In dieser Versuchsreihe wurden zehn Versuche ausgeführt, wobei die verwendeten Mengen 2,2464 bis 18,9377 g K_2SnCl_6 und 0,6524 bis 5,5029 g Sn betrugen. Das Verhältnis ist nach Clarke im Mittel $K_2SnCl_6 : Sn = 100 : 29{,}040$ (Min. = 29,029; Max. = 29,058) und hieraus ergibt sich das Atomgewicht

Sn = 119,07.

d) Ermittlung des Verhältnisses $SnBr_4 : Sn$. Reines gepulvertes Bancazinn wurde am Rückflußkühler mit einer Lösung von reinem (wie gereinigt?) Brom in Chloroform (! ist es denkbar, daß gar keine Wechselwirkung zwischen dem Brom und Chloroform eintrat und daß keine Spur von Chlor aus diesem an das Zinn überging?) übergossen. Nach beendeter Einwirkung wurde das Chloroform abdestilliert, das zurückbleibende Zinnbromid fraktioniert und das bei 201° übergehende für sich aufgefangen. Dann wurde das Bromid unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in verschließbare Wägegläschen destilliert und gewogen. Diese wurden dann unter einer Lösung von Ammoniumoxalat vorsichtig geöffnet und durch längeres Liegenlassen Auflösung bewirkt. Nach Hinzufügen einer entsprechenden Menge von Oxalsäure wurde elektrolysiert.

Es wurden zehn Versuche ausgeführt, wobei aus 8,5781 bis 19,5167 g $SnBr_4$ 2,327 bis 5,1244 g Sn erhalten wurden. Das Verhältnis ist nach Clarke im Mittel $SnBr_4 : Sn = 100 : 27{,}123$ (Min. = 27,113; Max. = 27,145) und daraus berechne ich das auf Ag = 107,883 und Br = 79,9182 bezogene Atomgewicht

Sn = 118,97.

e) Ermittlung des Verhältnisses Sn : 2S. Das elektrolytisch dargestellte Zinn wurde in das Zinndisulfid übergeführt und im letzteren wurde der gebundene Schwefel bestimmt. Zu dem Zwecke wurde das Zinn vorsichtig in reiner Salzsäure gelöst, sodann eine zur Überführung in $SnCl_4$ berechnete Menge Eisenchloridlösung hinzugefügt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas (wie wurde das reine Gas dargestellt?) wurde das Zinn ausgefällt, und der Überschuß an ersterem durch Kohlensäure verjagt. Das Auswaschen des Niederschlages (wohl mit Wasser) wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr mit Nitroprussidnatrium reagierte. (Bemerkung: Wurde etwas weniger Ferrichlorid als nötig hinzugefügt, so muß der Niederschlag etwas SnS enthalten haben. Wurde dagegen etwas mehr Ferrichlorid verwendet, so muß der Niederschlag freien Schwefel enthalten haben, denn so, wie beschrieben, gefällte Sulfide enthalten stets etwas freien Schwefel. Die Verfasser geben aber nicht ausdrücklich an, ob sie diesen freien Schwefel nach Bunsen mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther beseitigt haben. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel muß zu einem zu niedrigen Atomgewicht führen, falls keine in entgegengesetzter Richtung wirkenden Fehlerquellen vorliegen.) Filter und Niederschlag wurden nunmehr im Classenschen Apparat in bekannter Weise behandelt, das entweichende Schwefelwasserstoffgas in einem mit ammoniakalischem Hydroperoxyd beschickten Kolben usw. aufgefangen und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Die Verfasser geben leider die erhaltenen Mengen Bariumsulfat nicht an, sondern nur den Prozentgehalt an Schwefel, welcher im Mittel 53,885 (53,83 bis 53,94) betrug. Clarke berechnet mit Hilfe der von den Verfassern angenommenen alten Meyer-Seubertschen Atomgewichte O = 15,96, S = 31,98 und Ba = 136,86, daß das Verhältnis zwischen dem Zinn und dem

Bariumsulfat im Mittel $Sn:2BaSO_4 = 100:392{,}056$ betrug. Mit $Ba = 137{,}365$ und $S = 32{,}072$ berechne ich das Atomgewicht zu **Sn = 119,08.**

Ich bringe hier eine Zusammenstellung der von Bongartz und Classen erhaltenen Resultate, wie sie aus meinen Rechnungen folgen, wobei ich, um einen Maßstab der Unsicherheit der Atomgewichtszahlen zu geben, sowohl den mittleren Fehler (mittlere Abweichung vom Mittelwert), als auch die von den Autoren angegebenen Differenzen zwischen dem Minimum und Maximum jeder Reihe anführe. Links von den von mir berechneten Atomgewichtswerten führe ich (in Klammern) die auf $O = 15{,}96$ bezogenen Originalzahlen der Verfasser an.

Verhältnis	Anzahl der Versuche	Atomgewicht Sn			Maximum — Minimum
		Original	O = 16	Mittlerer Fehler	
a) $Sn:SnO_2$	11	(118,761)	119,34	± 0,154	0,459
b) $Sn:(NH_4)_2SnCl_6$	16	(118,809)	119,09	± 0,065	0,228
c) $Sn:K_2SnCl_6$	10	(118,798)	119,07	± 0,044	0,163
d) $Sn:SnBr_4$	10	(118,731)	118,97	± 0,035	0,144
e) $Sn:2BaSO_4$	8	(118,696)	119,08	± 0,062	0,242
		Arithmetisches Mittel	119,11		

Kritische Bemerkungen. Meiner Ansicht nach sind die Resultate sämtlicher fünf Reihen von einer Fehlerquelle beeinflußt, die allen gemein ist. Wie wertvoll auch die Abscheidung der metallischen Elemente durch Elektrolyse sich als Hifsmittel zu ihrer genauen analytischen Bestimmung, besonders dank den Arbeiten von Classen, erwiesen hat, so ist es doch nach den Erfahrungen, die wir heute besitzen, unmöglich anzunehmen, daß die so dargestellten einfachen Körper absolut oder ideal rein, d. i. 100proz., sind. Nach den Versuchen von Richards und seinen Mitarbeitern ist selbst das elektrolytisch abgeschiedene Silber nicht frei von okkludierten Stoffen. Aus diesem Grunde können wir nicht annehmen, daß das elektrolytisch abgeschiedene und nur bei 100^0 getrocknete Zinn, von dem die Verfasser ausgingen oder zu dem sie gelangten, das ideal reine Metall vorstellte, wie sie dies selbst annahmen. Es wäre sehr erwünscht, zu ermitteln, wieviel die Menge der von solchem bei 100^0 getrocknetem Zinn okkludierten gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffe beträgt, ja sogar nur zu wissen, wie groß der Verlust beim Schmelzen dieses Zinns in einem indifferenten Gase ist. Diese Fehlerquelle muß unbedingt zu einem zu hohen Atomgewichtswerte führen, aber der Betrag dieses Plus läßt sich gegenwärtig gar nicht abschätzen.

Warum die Reihe a) das höchste Resultat ergeben hat, ist schwer zu erklären, denn eine Okklusion von Zersetzungsprodukten der Salpetersäure im Zinnoxyd müßte das Atomgewicht zu niedrig ergeben haben. Zu hoch kann das Resultat nur aus dem oben angegebenen Grunde sein.

Dem in e) erhaltenen Resultat ist, mit Rücksicht auf die bekannte Ungenauigkeit der Bariumsulfatmethode, die sich deshalb zu genauen Atomgewichtsbestimmungen als ungeeignet erweist, kein besonderes Gewicht beizulegen, obwohl der betreffende Atomgewichtswert mit den übrigen Zahlen viel besser übereinstimmt, als die Originalzahl mit den übrigen Originaldaten. Seine Annahme oder Nichtannahme ändert aber das Endresultat nicht merklich.

Bongartz und Classen selbst nehmen den Mittelwert sämtlicher fünf Versuchsreihen, nach unserer Berechnung $Sn = 119{,}11$, nicht als definitives Mittel an, sondern sie verwerfen mit Recht das mit einer zu großen Unsicher-

heit behaftete Resultat der Versuchsreihe a), welches mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hinweist, daß das verwendete Zinn nicht ideal rein sein konnte. Die Autoren selbst nehmen als endgültiges Mittel den Mittelwert der untereinander sehr gut übereinstimmenden Resultate der Versuchsreihen b) und c) an und das würde nach unserer Berechnung **Sn = 119,08** betragen. Berechnet man aber den Mittelwert aus den Resultaten der letzten vier Versuchsreihen b), c), d) und e), so ergibt sich derselbe zu **Sn = 119,05.**

Mit Rücksicht darauf, daß die Unsicherheit des von Bongartz und Classen ermittelten Atomgewichtswertes mindestens mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle beträgt, erachten wir eine nähere mathematische Diskussion des endgültigen Mittelwertes für überflüssig und geben aus dem oben angeführten Grunde der kleineren Zahl **Sn = 119,05** den Vorzug. Im übrigen gelangt man genau zu demselben Mittelwert Sn = 119,05, wenn man ihn aus den Resultaten der besten drei Versuchsreihen b) c) und d) in der Weise ableitet, daß man jedem derselben ein der Anzahl der Versuche entsprechendes „Gewicht" erteilt.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Sn (O = 16, Ag = 107,883)
Gay-Lussac	1811	$Sn : SnO_2$	117,65
Berzelius	1812	$Sn : SnO_2$	117,65 u. 118,08
Mulder	1849	$Sn : SnO_2$	117,00 u. 116,30
Vlaanderen	1858	$Sn : SnO_2$	118,16
Dumas	1859	a) $Sn : SnO_2$	118,06
		b) $SnCl_4 : 4Ag$	117,98
V. d. Plaats	1885	a) $Sn : SnO_2$ (Oxydation)	118,09
		b) $SnO_2 : Sn$ (Reduktion)	118,07
Bongartz und Classen	1888	a) $Sn : SnO_2$	119,34
		b) $(NH_4)_2SnCl_6 : Sn$	119,09*
		c) $K_2SnCl_6 : Sn$	119,07*
		d) $SnBr_4 : Sn$	118,97*
		e) $Sn(SnS_2) : 2BaSO_4$	119,08*
Mittelwert aus den besseren Versuchsreihen b), c), d), e)			119,05
Mittelwert aus den Reihen b), c), d)			119,05.

Schlußfolgerung. Die Resultate der bis zum Jahre 1888 ausgeführten Untersuchungen sind sämtlich zur Ableitung des definitiven Mittelwertes für das Atomgewicht des Zinns ungeeignet, denn sie beruhen fast alle auf der Überführung des metallischen Zinns in das Zinnoxyd, dessen Gewicht durch die okkludierten Zersetzungsprodukte der Salpetersäure vermehrt ist. Aus diesem Grunde führen die sämtlichen Resultate zu einem zu niedrigen Atomgewicht. Auch das Resultat von Dumas b) ist aus dem im Texte angeführten Grunde zu niedrig.

Den endgültigen Wert für das Atomgewicht des Zinns haben wir aus den mit einem * bezeichneten Resultaten der vier von Bongartz und Classen angeführten Versuchsreihen in der im Texte ausführlich angegebenen Weise abgeleitet.

Als Atomgewicht des Zinns nehmen wir die Zahl

Sn = 119,05 (II)

an, mit einer Unsicherheit, welche mindestens mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle betragen wird. Die Untersuchung der Reinheit des elektrolytisch abgeschiedenen Zinns könnte viel zur Aufklärung über das wahre Atomgewicht des Zinns beitragen.

Clarke berechnete 1897 Sn = 119,05 (Ag = 107,924); die Atomgewichtskommission nahm in den Jahren 1899—1902 Sn = 118,5 an; seit dem Jahre 1903 führt sie in ihren Tabellen die Zahl Sn = 119,0 an.

Brauner.

Literatur.

1) Dumas, Ann. chim. phys. **33**, 386, 1826.
2) Gay-Lussac, Ann. chim. **80**, 163, 1811.
3) Berzelius, Gilb. Ann. **40**, 272, 1812; Afhandlingar i Fysik, Kemi usw. **5**, 144; ferner Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., 1217, 1845; auch Pogg. Ann. **8**, 177, 1826.
4) Becker, Atomic Weight Determinations: A Digest of the Investigations published since 1814. Washington 1880. S. 122.
5) Lothar Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Leipzig 1883. S. 27.
6) Clarke, A Recalculation of the Atomic Weights. Washington 1897. S. 199
7) Mulder, Journ. prakt. Chem. **48**, 35, 1849.
8) Vlaanderen, Jahresbericht 1858, S. 183.
9) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 156, 1859.
10) Van der Plaats, Compt. rend. **100**, 52, 1885.
11) Bongartz und Classen, Berichte **21**, 2900, 1888.

Brauner.

Zinn. Sn.

Geschichtliches. Wenn Lenormant in seinen „Anfängen der Kultur" sagt, daß in den alten Gräbern am Nil sich schon seit 60 Jahrhunderten Bronze findet, daß ferner in den Gräbern der achtzehnten und neunzehnten Dynastie (etwa 1700 Jahre v. Chr.) in Ägypten die Bronzen sehr häufig waren*), so kann wohl als sicher festgestellt angenommen werden, daß das Zinn bereits in diesem Zeitalter bearbeitet wurde**). Sowohl dieser Autor, wie die meisten anderen Autoren geben als einen der Fundorte des Zinns, das zur Herstellung der ältesten Bronzegegenstände gedient haben soll, den Nordrand von Persien bis zum Hindukuh an. Diese Angabe fußt auf der Mitteilung Strabos***), daß die Drangianer†), die an der Nordgrenze Persiens gewohnt zu haben scheinen, mit Zinn handelten und nach dem Bericht des Reisenden Burnes, der, nachdem er den Bamyan-Paß verlassen hat, sagt, in dem Lande, das nun vor ihm liege, fände sich Zinn. Eine eingehendere Untersuchung K. E. v. Baers[1]) hat tatsächlich gezeigt, daß es (1876) in Chorassan††) Zinnbergwerke gibt, die aus alter Zeit stammen. Strabos und Burnes Mitteilungen wurden durch v. Baers Untersuchungen aufs beste bestätigt. Abgesehen von der Frage, ob tatsächlich die Zinnbergwerke in Chorassan das erste Zinn geliefert haben, läßt sich doch im Gegensatz zu Kopp[2]), auf Grund der Tatsache, daß Bronze schon in den frühesten Zeiten im Gebrauch war, behaupten, daß die Verarbeitung von Zinnerzen aus den ersten Perioden menschlicher Kultur stammt.

Eine große Verwirrung ist beim Studium der Geschichte des Zinns daraus entstanden, daß manche Namen, welche für dieses Metall im Gebrauch waren, in doppelter Bedeutung benutzt wurden[3]). Ursprünglich ist solche Unklarheit wohl dadurch hervorgerufen worden, daß die griechischen Übersetzer das biblische Wort Bedil[4]) durch *κασσίτερος* wiedergaben und dieses Wort dann später für Stannum und Zinn Platz machte. Was unter *κασσίτερος* eigentlich zu verstehen ist, darüber sind die Meinungen geteilt, soweit es sich um die

---

*) So teilt Berthelot in seinem Buche Introduction à l'Etude de la Chimie des Anciens et du Moyen-Age mit (S. 220), er habe einen ägyptischen Spiegel aus dem 17. oder 18. Jahrhundert v. Chr. analysiert und darin 9 Teile Zinn auf 91 Teilen Kupfer gefunden.

**) Denkbar wäre es auch, daß nicht Zinn als solches, sondern dessen Erze zur Bronzedarstellung benutzt wurden.

***) Strabo, griechischer Geograph, gest. um 25 n. Chr. Liber XV, Cap. II, 10.

†) Drangiane ist das jetzige Seïstan.

††) Chorassan = Khorasan = Land des Ostens. Nordöstlichste persische Provinz zwischen Afghanistan und dem Kaspischen Meere.

Periode vor dem 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung handelt*). Es ist im allgemeinen nur dann möglich, aus einem Worte feststehende Schlußfolgerungen auf die chemischen Kenntnisse einer bestimmten Periode zu ziehen, wenn man in dem Besitze von Gegenständen ist, wie Waffen, Statuen oder Werkzeuge, welche dieser Periode entstammen und deren Material mit dem betreffenden Worte bezeichnet wird. Weicht man hiervon ab, so ist man weitgehenden Irrtümern ausgesetzt.

Wie groß die Unklarheit ist, die auf diesem Gebiete noch herrscht, kann folgendes zeigen: man hat das Wort *κασσίτερος* vom Sanskrit kastira ableiten wollen[5]). Weber[6]) glaubte nachgewiesen zu haben, daß kastira erst durch den griechischen Handel mit Indien hier aufgekommen ist. Indes teilte mir Herr Kollege Speyer in Leiden auf meine diesbezügliche Anfrage folgendes mit: das Wort kastira kommt in der ganzen Sanskritliteratur nirgends vor, nur in einem Lexikon. Faktisch ist es so unbekannt, daß Anandoram Borooah, der Autor des großen Englisch-Sanskritlexikons, es nicht einmal unter „Zinn" erwähnt, und daß es auch gänzlich in einem Wörterbuch fehlt, das von einem Hindu verfaßt ist. Natürlich muß kastira irgendwo in Indien in der Bedeutung von Zinn im Gebrauch gewesen sein: Hemacandra, der Verfasser des einzigen Wörterbuches, das kastira anführt, lebte im 12. Jahrhundert n. Chr. Vielleicht hat er dieses Wort in einer Gegend gehört, wo ein arabisches Wort für Zinn im Gebrauch war. So viel ist sicher, daß kastira nicht der Ursprung von *κασσίτερος* ist, sondern daß das Umgekehrte der Fall ist. Dann aber ist das Wort auf indirektem Wege nach Indien gekommen und hat dort keinen Eingang finden können. Vergl. auch O. Schrader, Sprachvergleichung und Urgeschichte[7]).

Das gewöhnliche Wort für Zinn ist im Sanskrit trapu. Die älteste Stelle, wo es vorkommt, ist in einem Vedalied (Atharvaveda 11, 3, 8), aber es läßt sich nicht feststellen, ob es dort Zinn oder Blei bedeutet. An einer anderen Stelle aber (Mahabharata) wird trapu billiger genannt als Silber, teurer als Blei (sisa). An mehreren anderen Stellen (z. B. Manu 5, 114) wird zwischen diesen beiden Metallen ein Unterschied gemacht. Auch ist dort die Rede von einem Gemische, das aus Kupfer (tamra) und trapu besteht und dem der Name kamsya beigelegt wird. Kamsya wird übersetzt mit Messing**); Gegenstände aus kamsya, besonders Geschirre, Löffel usw., sind vielfach im Gebrauch. Durch obige Mitteilung wird also das Vorkommen des Zinns in Indien um 800—1000 v. Chr. bewiesen.

Herr Kollege Houtsma in Utrecht war so liebenswürdig, mir noch folgendes mitzuteilen: „das indische Wort kastira stammt zweifelsohne von den Arabern her und ist als eine Verstümmelung des arabischen kazdir (Kasdir) anzusehen. Über dieses Wort läßt sich nur sagen, daß es nicht von phönizischem Ursprung ist. Wohl kennt man das phönizische Wort für Zinn nicht, wahrscheinlich aber war es dasselbe als das hebräisch-armenische anak, das auch in der Bedeutung von Blei benutzt wurde. Manche bringen es in Zusammenhang mit dem Sanskrit naga und vanga. Die Araber gebrauchten für Zinn auch das Wort kalaī, das man aus dem Malayischen ableitet; die Türken gebrauchen das Wort kalai".

*) Es könnte sowohl unser Zinn wie eine Zinnlegierung bedeuten; manche sehen darin ein Gemisch von Silber und Blei (Werkblei) und legen auch dem Worte Stannum diese Bedeutung bei.

**) Besser wäre wohl Bronze.

Wenn Reyer in seiner Monographie über das Zinn[8]) sagt: „Wenigstens ist gewiß, daß man den besagten Namen (*κασσίτερος*) seit den letzten Jahrhunderten v. Chr. in indischen Schriften als kastira gebraucht findet, während in allen älteren Schriften, wie gesagt, der einheimische Name naga vorkommt", so ist letzteres nicht richtig. Naga ist ein Wort, das in der Bedeutung von Blei (nicht Zinn) in Wörterbüchern vorkommt, auch in dem ältesten und besten, welches von Amarasimha (6. Jahrhundert n. Chr.) verfaßt ist. Aber dieses Wort kommt in der Literatur kaum vor; das alltägliche Wort für Blei ist (siehe oben) sisa.

Die Etymologie des deutschen Wortes „Zinn" ist noch nicht in jeder Richtung klar gelegt[8a]).

Das althochdeutsche Wort ist zin, das altnordische tin. Nach Kluge ist es eine gemein germanische Benennung, der sich nichts aus den verwandten Sprachen vergleichen läßt (irisch tinne scheint entlehnt). August Fick leitet in seinem Vergleichenden Wörterbuch der indogermanischen Sprachen **2**, 756, Göttingen 1868) zein „Metallstäbchen" von zin ab. Zwischen beiden scheint Zusammenhang zu bestehen, wohl weil das Zinn den Germanen durch die Kelten zu solchen Stäben verarbeitet zugekommen ist, und tains ursprünglich nur jeder ausgedehnte, in die Länge getriebene Stab gewesen ist. Fick stellt zin zur Wurzel dî, glänzen: (diná) glänzend (vergl. sanskrit diná, Tag), also zin das glänzende Metall. Diese Ableitung ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Denn die Germanen haben das Metall nicht in ihrer asiatischen Heimat, sondern vermutlich erst in Germanien durch keltische Einfuhr kennen gelernt, was schon Schade in seinem altdeutschen Wörterbuch (2. Aufl., Halle 1872—1882) sagt. Nach Jacob Grimm (Deutsche Grammatik, Göttingen 1822) ist angelsächsisch tin, dann althochdeutsch verschoben zu zin, dem lateinischen Stannum entlehnt. Aber dies ist im Latein ganz vereinsamt; es liegt nahe, daß es keltischen Ursprungs ist: bretonisch stean; irisch stan. Heinrich Leo (Angels. Glossar, Halle 1872) legt ihnen das Sanskritwort stha „Stehen" zugrunde. Beiläufig sei hier bemerkt, daß das lateinische Wort Stagnum, das nach Vanicek (Etymol. Wörterbuch der lateinischen Sprache, Leipzig 1881) dasselbe ist wie Stannum, nach Curtius und Vanicek vielleicht auf die Sanskritwörter stha „Stehen, standhalten" und sthavara „fest, beständig" zurückgeht, über keltisch stean, stan (Heinrich Leo, l. c.). Stannum wäre somit als der verkörperte Begriff des Festen anzusehen.

Wenn man das anlautende s in Stannum als ursprünglich festhalten will, so könnte man eher an Sanskrit stan, griechisch *στένω*, stöhnen, seufzen, denken und das Zinn onomatopoetisch nach seinem sogen. Geschrei benannt sein lassen. Diese Ansicht, die auch von Berendes (Die Namen der Elemente, Chem.-Ztg. 1899, Nr. 11) vertreten wird, ist aber nicht haltbar. Denn das „Schreien" wird vielleicht zuerst erwähnt in Gebers „Summa perfectionis Magisterii": Jupiter (Zinn) est corpus metallicum album, non pure lividum et sonans parum"*). Adolphe Pictet (Les origines indoeuropéennes, Paris 1859) stellt kymrisch ystean, eigentlich „Ausdehnung" zu taen „ausgedehnt", bretonisch stean; kymrisch ystean sei in seiner eigentlichen Bedeutung „dehnbares Metall"; Stannum habe zur Voraussetzung eine Form stavnum oder stavenum. Wie dem auch sei, Diergart schließt sich hier

*) Jedoch könnte damit wohl eher die geringe Fähigkeit zu klingen gemeint sein.

Schades Ansicht an, stannum sei aus einem keltischen Worte entstanden, das anlautendes st hatte oder davor einen unbetonten Vokal. „Hätte das germanische Ohr in dem keltischen Worte st vernommen, so würde die germanische Zunge diesen ihr so geläufigen Anlaut zweifellos ebenfalls wiedergegeben haben. Vergl. angelsächsisch zin; es bleibt daher nur übrig, daß den Germanen ein mit t anlautendes keltisches Wort zugekommen ist, dem die in diesem Falle für die Bedeutung nicht unumgänglich notwendige Vorsatzpartikel es, is oder ys gefehlt hat (vergl. ausgestreckt und gestreckt). Und auf diese Weise läßt sich nach Schade stannum mit angelsächsisch tin ohne Zwang vereinigen.

Der Schleier, der die Geschichte des Zinns umhüllte, wurde erst gelüftet, als die Verwechslung dieses Metalls mit dem Blei ein Ende nahm. Julius Caesar (102—44 v. Chr.) sagt in seinem Bellum gallicum V, 12: „Nascitur ibi (in Brittania) plumbum album in mediis regionibus, in maritimis ferrum, sed eius exigua est copia; aere utuntur importato."

Die Bezeichnung plumbum album (candidum) bezw. plumbum ohne weiteren Zusatz wird auch im Gegensatz zu plumbum nigrum (Blei) von Plinius (23—79 n. Chr.) benutzt, der ausdrücklich betont, daß plumbum candidum dasselbe sei wie cassiteron.

Aus Caesars Bericht ersehen wir gleichzeitig, daß England schon damals Zinn produzierte und Plinius sagt[9]): „Ex adverso Celtiberiae complures sunt insulae, Cassiterides dictae graecis, a fertilitate plumbi"[10]).

Auch aus Spanien und Portugal soll nach Diodors und Plinius' Aussage Zinn gekommen sein. Wo letzterer das Wort stannum gebraucht, bedeutet es wahrscheinlich Werkblei, eine Legierung von Silber und Blei. Erst im 4. Jahrhundert n. Chr. kommt dieses Wort für den Begriff Zinn in Gebrauch; von dieser Zeit an wird das griechische *κασσίτερος* von einzelnen lateinischen Schriftstellern durch Stannum übersetzt; diese Übersetzung findet sich zum erstenmal bei Avienus (römischer Dichter im 4. Jahrh. n. Chr.).

Sehr interessante Aufschlüsse über die chemischen Kenntnisse zu Ende des 3. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung liefert uns der von Reuvens und Leemans[11]) publizierte, später von Berthelot kommentierte Papyrus X der Leidener Bibliothek. Da die darin enthaltenen Erörterungen, sofern sie das Zinn betreffen, hier für uns wichtig sind und sie, soweit mir bekannt, bisher in der chemischen Literatur nicht aufgenommen worden sind, so setze ich das Hauptsächlichste hierher.

Der genannte Papyrus wurde in Theben gefunden. Er enthält 16 Seiten Schrift von 28 bis 47 Zeilen; die Buchstaben entstammen dem dritten Jahrhundert. Den Inhalt bilden 75 metallurgische Vorschriften zur Herstellung von Legierungen, die zur Verfertigung von Schalen, Geschirr, Statuen und anderer Goldschmiedearbeit dienen sollen. Außerdem findet man darin Angaben über das Löten und „über das Färben der Oberfläche der Metalle", über die Prüfung der Reinheit derselben usw. Die Vorschriften stehen ungeordnet durcheinander und in vielfacher Wiederholung. Auch 15 Rezepte zur Herstellung goldener und silberner Buchstaben sind in der Schrift aufgenommen. Berthelot bemerkt zu diesem Teil des Papyrus: „Le tout ressemble singulièrement au carnet de travail d'un orfèvre, opérant tantôt sur les métaux purs, tantôt sur les métaux alliés ou falsifiés. Ces textes sont remplis d'idiotismes, de fautes d'orthographe et de fautes de grammaire; c'est bien là la langue pratique d'un artisan. Ils offrent d'ailleurs le cachet d'une grande

sincérité, sans ombre de charlatanisme, malgré l'improbité professionelle des recettes"*).

Dann folgen 11 Rezepte zum Färben von Stoffen mit purpurner oder blaugrüner Farbe. Den Schluß des Papyrus bilden zehn Mitteilungen, die der Materia medica des Dioscorides entnommen sind, und die sich auf Mineralien beziehen, die in den vorangehenden Vorschriften benutzt wurden. Folgende Stellen des Papyrus beziehen sich speziell auf das Zinn:

2. Anderes Verfahren zum Reinigen des Zinns. Das Blei und das weiße Zinn lassen sich auch mittels Pech und Harz reinigen. Sie erstarren, indem man Alaun, Kochsalz oder Eisenoxyd auf ihre Oberfläche wirft.

3. Reinigung des Zinns, welches man in das Gemisch „asem" **) wirft. Nimm Zinn, welches vollständig von anderen Stoffen gereinigt ist, schmelze es und lasse es abkühlen; schmelze es aufs neue, nachdem es mit Öl bedeckt und tüchtig damit gemischt worden ist; reibe es sodann mit einem Gemische von Öl, Harz und Salz und schmelze zum drittenmal; nachdem es geschmolzen ist, setzt man es beiseite nach vorheriger Waschung, denn es wird wie gehärtetes Silber sein. Will man es bei der Herstellung von silbernen Gegenständen benutzen, in der Art, daß man es nicht erkennen kann und daß es die Härte des Silbers besitzt, so mische man vier Teile Silber mit drei Teilen Zinn und das Produkt wird wie ein Gegenstand aus Silber werden.

4. Reinigung des Zinns. Flüssiges Pech und Harz, ein Teil von jedem, werfe es auf das Zinn, schmelze und rühre. Trocknes Pech 20 Drachmen, Harz 12 Drachmen.

32. Zur Erkennung der Reinheit des Zinns. Nachdem geschmolzen ist, lege Papier unter und gieße (das Zinn) aus; wenn das Papier sich bräunt, so enthält das Zinn Blei.

Berthelot kommentiert hierzu: „Le procédé repose sur le fait que l'étain fond à une température plus basse que le plomb, température incapable de carboniser le papier. Pline donne un procédé analogue (Hist.-Nat. XXXIV, 48). On exécute encore aujourd'hui dans les cours de chimie une manipulation du même ordre".

Hierzu wäre indes zu bemerken, daß es sich in dem beschriebenen Falle um ein Gemisch (eine Legierung) von Zinn und Blei handelt, wenn Blei zugegen ist und in diesem Falle wäre gerade der Schmelzpunkt des Gemisches (der Legierung) niedriger als der des reinen Zinns.

61. Blanchieren des Zinns. Zum Blanchieren des Zinns. Schmelze, nachdem mit Alaun und Natron erhitzt worden ist.

65. Dekapieren des Zinns. Nimm etwas Gips in einen Lappen und reinige.

82. Härten des Zinns. Schmelze es ein, setze ein homogenes Gemisch von blätterigem Alaun und Kupfervitriol zu, pulverisiere und begieße (das Metall) und es wird gehärtet sein.

---

*) Es handelt sich nämlich in diesen Vorschriften um die Ausführung von Fälschungen. Statt aus Gold und Silber werden die verschiedenen Gegenstände aus unedlen Metallen (bezw. aus deren Legierungen) angefertigt, denen auf künstlichem Wege das Aussehen von Gold bezw. von Silber gegeben wird.

**) Der Name asem wird für verschiedene Legierungen gebraucht, die dazu dienen sollen, Gold oder Silber nachzuahmen. In den Vorschriften zur Darstellung dieser Legierung wird das Zinn häufig erwähnt.

Beachtenswert dürfte es sein, daß manche dieser Vorschriften noch heute in der Technik Verwendung finden.

Setzen wir unsere geschichtliche Übersicht fort, so sehen wir, daß der Araber Geber (gest. 765 n. Chr.) das Zinn gut gekannt hat; er erwähnt auch die Eigenschaft des Schreiens des Zinns und setzt hinzu, daß es spröde Legierungen liefert. Wegen dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal diabolus metallorum.

Es ist hier nicht der Ort, um auf die Geschichte der Entwickelung des Zinnbergbaues in den verschiedenen Ländern näher einzugehen. Ich verweise dafür auf die Schriften von Reyer[12]), Posewitz[13]) und Neumann[14]), wo sich ausführliche Beschreibungen darüber finden.

Daß die Zinnproduktion stieg, als das Metall mehr und mehr Verwendung fand, liegt auf der Hand.

Vorkommen und Gewinnung des Zinns. Ob gediegenes Zinn in der Natur vorkommt, scheint nicht ganz sicher zu sein. Forbes[20]) berichtet über ein bleihaltiges Zinn, das er 1862 im Goldsande des Tipuani in Bolivien gefunden habe, und über einen Fall, wo reines, gediegenes Zinn in derselben Gegend gefunden sein soll; indes ist, wie Forbes selbst betont, dieser Fall mit Vorsicht aufzunehmen.

Für die Gewinnung des Zinns hat nur der Zinnstein (Kassiterit), SnO_2, Bedeutung; seltener ist der Zinnkies oder Stannin, der nach Groth ein Sulfosalz sein soll, während Rammelsberg ihn als eine isomorphe Mischung der Schwefelmetalle RS (R = Zn, Fe, Cu, Sn) betrachtet.

Auch im Stannit kommt Zinn in der Natur vor. Dieses wurde früher für Zinnsilicat gehalten, scheint jedoch nach Des Cloizeaux und Tschermak ein bloßes Gemenge von Zinnstein und Quarz zu sein, oder nach Dana eine Pseudomorphose von Zinnstein nach Feldspat.

Für die Kristallographie des Zinnsteins sei auf die Monographie von Becke[21]) verwiesen, welcher nicht weniger als 26 Formen aufführt. Der Zinnstein enthält meistens etwas Eisenoxyd (im Holzzinnerz bis 9 Proz.), auch wohl Kieselsäure, Manganoxyd oder Tantalsäure beigemischt. Während er in den meisten Lagerstätten an granitische Gesteine gebunden ist, findet man ihn zu Campiglia marittima (Provinz Pisa) in sedimentärem Kalkstein[22]).

Der Metallgehalt der Erze ist ziemlich gering; im 16. und 17. Jahrhundert betrug er in Schlackenwald (Böhmen) 0,5 Proz., später in Sachsen und Böhmen nur noch 0,3 bezw. 0,2 Proz. In England beträgt er 0,7 bis 1,5 Proz., auf Banka 0,2 bis 2 Proz. Die Wäschen von Straits-Settlement, Banka und Biliton enthalten von 0,03 bis 0,2 Proz., englische 0,66 Proz., sächsische und böhmische 0,33 Proz. Metall.

In Europa liefern Zinn: England (Cornwall), Sachsen, Böhmen, Frankreich (in Piriac a. d. Loire); außerdem ist noch zu bemerken, daß in Tostedt bei Hamburg bolivianische Erze verarbeitet werden, und daß Spanien und Portugal nur ganz wenig Zinn produzieren.

Die bedeutendsten außereuropäischen Zinnproduzenten sind Banka[23]), Biliton, Malakka, Australien, China, Japan, Bolivien, Mexiko und Alaska.

In der Natur finden sich ferner Zinnverbindungen in manchen Mineralwässern. So z. B. in dem Saidschützer Wasser[24]) (Berzelius), in dem Wasser der Rippoldsauerquelle, sowie in den Quellabsätzen der Sodner und Homburger Quellen[25]) (Will). Auch in dem Absatze des Rakoczy- und Pandurbrunnens in Kissingen, sowie in der Eisenquelle zu Brückenau konnte Zinn

nachgewiesen werden[26]) (Keller). Ferner fand Ludwig[27]) in dem Quellabsatze der Driburger Quelle, van Kerkhoff[28]) in dem Mondorfer Wasser gewisse Mengen dieses Metalls.

In der Technik wird Zinn entweder aus Zinnstein oder aus den Weißblechabfällen gewonnen.

A. Aus Zinnstein. Dieser läßt sich leicht zu Metall reduzieren, so daß die Methode der Zinngewinnung darin besteht, daß das Erz mittels Kohle reduziert wird.

Der einzige Unterschied zwischen den an verschiedenen Orten benutzten Verfahren liegt denn auch nur in den Öfen, die zur Reduktion im Gebrauch sind[12, 13, 29, 30]).

Dem Ausschmelzen geht häufig eine Röstung des Erzes voran. Diese hat den Zweck, die vorhandenen Verunreinigungen (hauptsächlich Schwefel und Arsen) zu entfernen. Da Wismut und Wolfram sich dem Materiale in dieser Weise nicht entziehen lassen, führte Plattner Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in Altenberg die Behandlung des Erzes mit Salzsäure ein, wodurch Wismut entfernt wird. Um Wolfram zu beseitigen,

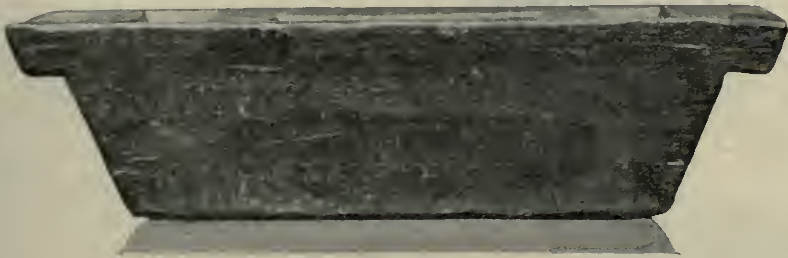


Fig. 1.

schmolz man in Cornwall die Erze mit Soda, und laugte das wolframsaure Natrium aus.

Während Bankazinn so rein ist, daß es nach dem Ausschmelzen sofort zum Versand gelangen kann, muß bei anderen Zinnsorten meist noch eine Raffinierung folgen. Das Werkzinn wird dann gesaigert, das Saigerzinn mit frischem, grünem Holz gepolt. Sodann schöpft man das raffinierte Zinn aus und gießt es in Formen, sogen. „Schiffchen", Blöcke, Blockzinn[31]) (Fig. 1).

Ich möchte hier einen Augenblick bei einer interessanten Erscheinung verweilen, über die in der Literatur nur eine von Fritzsche stammende Mitteilung vorliegt, und über deren häufiges Vorkommen ich Herrn J. Rutten im Haag näheres verdanke. Fritzsche fand, daß beim Zersägen mehrerer Blöcke sowohl in horizontalen als auch in perpendikulären Richtungen der Lage, in der ihre Erkaltung stattgefunden hatte, Hohlräume von verschiedener Größe zum Vorschein kommen. Viele dieser Hohlräume haben die Form, wie Fig. 2 angibt. Dabei zeigten sich die, eigentümliche Einschnürungen und Ausbuchtungen aufweisenden Seitenwände jederzeit ganz glatt, während die Fläche, die die Höhlungen nach oben gleichsam schloß und also größtenteils horizontal zur Oberfläche des Blockes verlief, jederzeit eine körnige Beschaffenheit hat. Fritzsche schreibt diese Beschaffenheit einer unvollkommenen Kristallbildung zu. Bei vielen dieser Höhlungen konnte er bestimmt nach-

weisen, daß sie keinerlei Kommunikation mit der Außenluft hatten; ob sie aber Luft enthielten, wurde nicht näher ermittelt. Fritzsche schreibt die Bildung der Hohlräume sowohl der Zusammenziehung des Metalls beim Erstarren als auch der Gegenwart von Luft zu, die in dem geschmolzenen Zinn aufgelöst ist.

Herr Rutten teilte mir mit, daß die Hohlräume, die man häufig im Bankazinn findet, manchmal bis zu 100 cc fassen und öfters mit Flüssigkeit gefüllt sind. Eine solche, mir übersandte Flüssigkeit enthielt mehrere Prozent Chlornatrium. Herr Kollege C. J. van Loon in Delft, der längere Zeit den Zinnbergwerken in Banka angehörte, schreibt mir (April 1905): „Es ist mir aus eigener Erfahrung bekannt, daß im Bankazinn Hohlräume vorkommen, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Beim Umschmelzen des Zinns traten infolgedessen häufig Explosionen ein, und ich war deshalb genötigt, einen anderen Schmelzofen zu konstruieren. Noch vor kurzem wurde das in Banka vorrätige Zinn einer Revision in dieser Richtung unterworfen, wobei sich herausstellte, daß 449896 Pikol Zinn (Pikol = 61,67 kg) einer erneuten Schmelzung unterzogen werden mußten. Ich vermute, daß das von Ihnen gefundene Chlornatrium aus Seewasser stammt, das während des Transports durch kleine Risse in die Hohlräume eingedrungen ist. Es erklärt sich das dadurch, daß die Blöcke meistens im unteren Teile des Schiffsraumes transportiert werden. Literatur über diesen Gegenstand gibt es meines Wissens nicht."



Fig. 2.

Die Zusammensetzung des an verschiedenen Orten hergestellten Produktes ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle [32]).

	Sn	Fe	Cu	Pb	As	Rest
1	99,95	0,02	0,006	0,012	—	—
2	99,73	0,13	Spur	—	—	—
3	99,76	Spur	0,24	—	—	—
4	98,64	Spur	0,61	0,2	—	—
5	99,90	—	—	—	—	0,1 Bi
6	99,76	0,04	—	—	Spur	—
7	99,93	0,06	—	—	Spur	—
8	99,59	Spur	0,41	—	Spur	—
9	99,41	Spur	0,59	—	Spur	—
10	98,18	Spur	0,16	—	Spur	—
11	97,05	0,62	2,33	—	Spur	Spur S
12	97,34	0,68	2,73	—	Spur	Spur S
13	94,54	1,96	2,55	—	Spur	0,13 S

1. Bankazinn, Mulder, Scheikundige Onderzoekingen **5**, 259.
2. Englisches Zinn, Löwe, 1842.
3. und 4. Englisches Zinn, Berthier.
5. Zinn von Altenberg, Plattner.
6. Sächsisches Rollenzinn, Löwe, 1842.

7. Sächsisches Stangenzinn, Löwe, 1842.
8. und 9. Feinzinn von Schlackenwald, Löwe, 1842.
10. Rollenzinn von Schlackenwald, Sturm, 1859.
11. Geflößtes Hüttenzinn von Schlackenwald, v. Lill, 1851.
12. Rohzinn von Schlackenwald, v. Lill, 1851.
13. Rohzinn von Schlackenwald, v. Lill, 1851.

Daß Bankazinn eine sehr konstante Zusammensetzung besitzt, ergibt sich aus nachstehender Tabelle, worin die Analysen von G. J. Mulder (1851) mit denen von van der Plaats[33]) (1885) und Baucke (1908, Privatmitteilung) zusammengestellt sind. Die Zahlenwerte bedeuten Prozente.

	Mulder (1851)	v. d. Plaats (1885)	Baucke (1908)
Eisen	0,019	0,015	0,018
Blei	0,012	0,017	0,014
Kupfer	0,006	0,005	0,010
Kiesel	—	0,010	—
Zinn	99,96	99,94	99,96

B. Aus Weißblechabfällen. In neuerer Zeit hat sich ein Zweig der elektrochemischen Industrie entwickelt, welcher den Zweck verfolgt, auf elektrochemischem Wege reines kristallinisches Zinn aus Weißblechabfällen wiederzugewinnen. Die in der Praxis zur Verwendung gelangten Verfahren gehen darauf hinaus, daß Ätznatron- oder Zinnsalzlösungen als Auslaugemittel unter Anwendung des elektrischen Stromes benutzt werden. Der Zinngehalt des in dieser Weise hergestellten Produkts schwankt zwischen 94 und 98 Prozent. Verarbeitet werden auf elektrolytischem Wege etwa 30000 Tonnen Abfälle pro Jahr, von denen der größte Teil aus England, Frankreich und der Schweiz kommt. Es werden nach diesem Verfahren jährlich etwa 6 bis 9 Tonnen Zinn dargestellt*).



Fig. 3.

Über das im Handel vorkommende Zinn ist folgendes zu bemerken: Zu den reinsten Sorten gehören Banka- und Bilitonzinn sowie das Zinn von Malakka. Aus England gelangen drei Sorten in den Handel: das Körnerzinn (grain-tin), welches zu Färbereizwecken und zur Erzeugung des Stanniols benutzt wird, zweitens feines Zinn zum Verzinnen des Eisenblechs und gewöhnliches Zinn mit etwa 0,2 Proz. Eisen und bis 1 Proz. Kupfer zur Herstellung von Legierungen. Das Grain-tin wird hergestellt, indem man Blockzinn bis nahe dem Schmelzpunkt erhitzt und es dann von einer Höhe hinabwirft, wobei es in balsaltartig gebildete Stücke zerspringt (Fig. 3). Es beruht diese Herstellungsart wohl auf der Tatsache, daß das Zinn bei höherer

*) Für Einzelheiten sehe man: H. Mennicke, Zur Verwertung spez. der Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen in Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **7**, 377, 1902 und denselben in Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 315, 357, 381, 1902.

Temperatur in eine neue, spröde Modifikation (rhombisches Zinn) übergeht, welche dann beim Fall zerspringt.

Stölzel[34]) hat eine Tabelle gegeben, die uns eine Übersicht über die Zusammensetzung des Stanniols gibt.

Hierzu sei noch bemerkt, daß als „Zinnfolie" drei Arten dieses Materials in den Handel kommen, nämlich solche aus reinem Zinn, Kompositionsfolie und sogen. deutsche Folie. Kompositionsfolie besteht aus einem Kern von Blei, der beiderseits mit einer Schicht Zinn bedeckt ist, während deutsche Folie aus Zinn dargestellt wird, das mit einigen Prozenten einer geheim gehaltenen Metallkomposition legiert ist.

Der Feinheitsgrad der Folie wird durch die Anzahl Quadratzentimeter ausgedrückt, die ein englisches Pfund derselben bedecken würde. Der erreichbare Grenzwert beträgt bei Folie aus reinem Zinn 10000, bei Kompositionsfolie 7000, bei deutscher Folie 14000 Quadratzentimeter. Die Dicke der reinen Folie ergibt sich zu 0,056 mm, die der Kompositionsfolie zu 0,08 mm, die der deutschen Folie zu 0,04 mm.

Reines Zinn für analytische Zwecke gelangt als Stannum metallicum pur. in bacillis bzw. granulatum, stannum metallicum pur. praecip., pur. pulv. bzw. pur. rasp. in den Handel. Die Reinheit des Metalls[35]) gibt sich im allgemeinen schon in seinem Äußeren zu erkennen. Je mehr die Farbe der des Silbers ähnlich ist und je weicher es ist, für um so reiner darf man es halten. Zur Prüfung oxydiert man 5 (bis 100 g) mit pro g 8 cc Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis die vollständige Umwandung des Metalls erreicht ist. Man dampft vollständig ein, rührt den Abdampfrückstand mit 20 cc verdünnter Salpetersäure (1,153) und 50 cc Wasser an und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure und dampft es auf dem Wasserbade soweit wie möglich ein. Den Abdampfrückstand nimmt man mit 10 cc Wasser auf. Es soll an Unlöslichem nichts Wägbares zurückbleiben (Pb). Man filtriert nötigenfalls und versetzt das Filtrat mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion. Die Flüssigkeit darf keine blaue Farbe annehmen (Cu). Man versetzt mit Schwefelammonium und läßt die Mischung 4—5 Stunden bei ca. 50^0 stehen. Ein etwa entstandener Niederschlag betrage nach dem Glühen nicht mehr als 2 mg (Fe).

Über die quantitative Bestimmung des Zinns (Gewichtsanalyse als SnO_2, Elektrolyse, maßanalytisch nach Umwandlung in Chlorid durch Jod in alkalischer Lösung usw. vergl. man die speziellen Werke über quantitative Analyse[36]).

Darstellung im Laboratorium. Da, wie oben bereits erwähnt wurde, das Bankazinn (Bilitonzinn) sehr rein ist und nur etwa 0,05 Proz. an fremden Metallen enthält, wird man dieses als Ausgangsmaterial zur Darstellung des reinen Metalls wählen. Ganz sicher scheinen mir nur die Methoden, die bei speziellen darauf gerichteten Untersuchungen, wie z. B. Atomgewichtsbestimmungen, gute Resultate ergeben haben. Aber beim Zinn bedürfen auch diese noch einer näheren Prüfung, seit es sich herausgestellt hat, daß auch die auf elektrolytischem Wege hergestellten Metallniederschläge meistens Einschlüsse enthalten, die sich daraus nur schwer entfernen lassen[37]). Auch Verunreinigungen durch Carbide (durch Einwirkung der Kohle, die von den benutzten Reduktionsmitteln herrührt) oder Siliciumverbindungen (von den Tiegeln) lassen sich nur schwer vermeiden.

So dürfte denn auch die von Classen und Bongartz empfohlene Me-

thode[38]) zur Herstellung reinen Zinns gewissen Bedenken unterworfen sein. Sehr bemerkenswert für die Reindarstellung von Metallen sind übrigens die Untersuchungen von Kahlbaum, Roth und Siedler[39]), sowie diejenigen von Schüller[40]) und von Krafft[41]) über die Destillation der Metalle im hohen Vakuum. Indes ist es noch nicht gelungen, das Zinn durch Destillation zu reinigen.

Verwendung. Das reine Metall wurde im Mittelalter (später weniger) zur Anfertigung von Speisegeschirren benutzt*) und Crawford[15]) berichtet, es wären in mehreren Distrikten Javas durchlöcherte Zinnplatten als Münzen im Umlauf. In den letzten Jahren wird reines Zinn (mit wenigen Prozenten Kupfer) als Kayserzinn zu Kunstgegenständen verwendet.

Zahlreich sind die Zinnlegierungen, Zinnbronzen, welche wegen ihrer vortrefflichen Eigenschaften vielfach Anwendung finden. Ich nenne hier nur das Glockenmetall, welches den Chinesen bereits im Altertume bekannt war. In Europa wurde es seit dem 5. Jahrhundert zum Glockenguß benutzt, nachdem Paulinus, Bischof von Nola in Campanien die erste größere Glocke aus diesem Material hatte gießen lassen[16]). Ferner ist das Kanonenmetall zu nennen, dessen Herstellung zum Kanonenguß ins Mittelalter fällt.

Im 16. Jahrhundert kam in Italien die Belegung der Spiegel mit Zinn in Gebrauch, sowie die Verwendung dieses Metalls zur Herstellung weißer Glasuren. Auch die Einführung des Chlorzinns ($SnCl_4$) in die Färberei durch den Holländer Cornelis Drebbel**) (1630) machte ihren Einfluß auf die Zinnproduktion geltend.

Verzinnen. Über die Erfindung des Verzinnens des Eisens sind mancherlei Mitteilungen im Umlauf. So soll dieses Verfahren erst 1620 durch einen lutherischen Geistlichen nach Sachsen gebracht worden sein. Daß aber das Weißblech schon eher in Deutschland bekannt war, geht aus dem Bestehen eines merkwürdigen Privilegiums hervor, das Kaiser Ferdinand 1551 dem steierischen Landeshauptmann Freiherrn Hans von Ungnad erteilte. Letzterer erhielt die „Freiheit, zu Waltenstein ein oder mehrere Hammerwerke aufzurichten, in denselben schwarzes Blech zu schlagen, verzinnen zu lassen und damit ungehindert freien Handel durch 20 Jahre frei zu treiben“[17]).

Übrigens findet man in dem englischen Einfuhrverbot von 1483 bereits einen Passus, wo verzinnte Nägel aus Deutschland genannt werden[18]).

1578 schreibt Mathesius (Sarepta): „Mit dem geschmeidigen Zihn vherzihnet man stahel und eysen“.

Während Plinius allein von dem Verzinnen kupferner Gegenstände spricht, erwähnt Agricola (1490—1555) in seiner Schrift „de natura fossilium“ die Kunst, Eisen zu verzinnen.

---

*) Schon bei den Römern wurden zinnerne Trinkgefäße benutzt. Siehe auch Garzoni, Piazza universale, deutsche Übersetzung (1619), 245, 361, 444. Mathesius, Sarepta, Vorrede und neunte Predigt. 4. Aufl., 388, 394.

) Nach Beckmann (Beiträge zur Geschichte der Erfindungen **3, 45, 1792) ist C. Drebbel der Erfinder des Zinnchlorids; nach andern ist es Nikolaus Drebbel, ein übrigens unbekannter Holländer, der gegen Ende des 17. Jahrhunderts lebte. Vergl. Poggendorffs Biogr.-litt. Handwörterbuch der exakten Wissenschaften 1, 602, 1863. Richtiger ist es wohl, zu behaupten, daß C. Drebbel den Spiritus fumans Libavii (von Libavius 1605 zuerst beschrieben) in die Färberei als Beizmittel eingeführt hat.

Beck[19]) übersetzt folgende dunkle Stelle des Theophrast (eines Schülers Aristoteles) (*ΠΕΡΙ ΟΣΜΩΝ*[20])): *Ἀθήνησι λέγειν εἴς ταῦτα χαλκὸν κοῖλον ἐμβάλλεσθαι σίδηρον ὁμοίως ἐρῦθρον καὶ λευκόν. εἶναι δέ τινα λόγον προς τον καττίτερον. ἐμβαλλεσθαι δ'οὐ μεγεθους χάριν, ἀλλὰ τῆς πικρότητος* . . . folgenderweise: „von den Athenern erzählt man, daß sie rotglühendes und blankes Eisen in ein Erzgefäß tauchen, andere wollen auch wissen, daß sie hierbei Zinn zusetzen. Dieses Eintauchen geschieht nicht des Gewichtes, sondern des Geschmackes wegen“. Wenn Beck auf Seite 891 seines zitierten Buches, auf diesen Passus hindeutend, sagt: „Das Verzinnen des Eisens gilt als eine deutsche Erfindung, doch habe ich nachgewiesen, daß es schon Theophrast bekannt war“, so scheint mir diese Aussage doch zu bestimmt, da die betreffende Stelle des Theophrast, wie mir auch von kompetenter literarischer Seite bestätigt wurde, durch das Fehlen von irgendwelchem Zusammenhang mit dem Vorangehenden, sehr dunkel ist und die oben gegebene Übersetzung immerhin etwas Willkürliches hat.

Die Kulturgeschichte des Zinns wird ausführlich behandelt von G. Bapst in seinem Werke L'étain, Paris 1884 und von Louis Arqué in „La Civilisation de l'Etain“, Paris 1906*). Während Arqué in diesem Werke das Kayserzinn bezeichnet als „cet alliage d'étain, d'argent et d'antimoine“, habe ich darin nur Zinn und etwa 0,5 Proz. Kupfer nachweisen können. Auch das sogen. „Osiris“-Metall, das zu den nämlichen Zwecken dient, weicht in seiner Zusammensetzung nicht viel vom Kayserzinn ab.

Um Kunstgegenständen aus Zinn ein altertümliches Aussehen zu geben, werden sie mit einer verdünnten Platinchloridlösung behandelt, wodurch sepiabraune Töne von großer Wärme erzielt werden. Denselben Zweck erreicht man nach Stockmeier durch Anwendung einer verdünnten, salzsäurehaltigen Antimontrichloridlösung. Nach völliger Entfettung werden die betreffenden Gegenstände mit dieser Lösung bepinselt und später mit Öl abgerieben. Palladiumchloridlösung gibt eine schöne blauschwarze Färbung.

Reine Zinnfolie wird zur Verpackung von Nahrungsmitteln benutzt. In der organischen Chemie benutzt man das Metall zu Reduktionszwecken.

Ganz enorme Mengen Zinn werden in der Weißblechfabrikation (verzinntes Eisenblech) verbraucht.

Der Verbrauch an diesem Material, mit dessen Fabrikation sich Réaumur in seiner Abhandlung „Principes de l'art de faire le fer blanc“[42]) schon befaßt hatte, erfuhr eine außerordentliche Steigerung durch seine Verwendung als Packmaterial, besonders für Konservenbüchsen. So betrug in England z. B. 1881 der inländische Verbrauch dieses Materials 62500 Tonnen, wovon etwa drei Viertel zu Büchsen verarbeitet wurden[43]).

Englisches Weißblech kommt als „Bright Plate“ und „Terne Plate“ in den Handel. Erstere Sorte, welche zur Herstellung von Büchsen benutzt wird, ist mit reinem Zinn bedeckt, während „Terne Plate“, welche zur Dachbedeckung im Gebrauch ist, bis 27 Proz. Blei enthält. Bemerkenswert dürfte es indes sein, daß, obwohl in den besseren Sorten von „Bright Plate“ Blei nicht vorkommen sollte, dieses sich dennoch häufig darin nachweisen läßt. Hierauf ist natürlich besonders zu achten, wo es sich um die Aufbewahrung von Speisen in derartigem Material handelt. Wir streifen hier von selbst die für

*) Diese Schrift ist erschienen als 25. Heft der Zeitschrift: La Science sociale suivant la méthode d'observation. 21e année, deuxième période.

den Physiologen und Chemiker gleich wichtige Frage, inwiefern eine Vergiftung durch Berührung von Nahrungsmitteln mit den gebräuchlichen verzinnten Büchsen zu befürchten ist und welche Rolle ein vorhandener Bleigehalt darin spielt.

Daß metallisches Zinn, innerlich genommen, unschädlich ist, wurde 1886 von Patenko[44]) im Tierversuch festgestellt; selbst 0,2 Gramm pro Tag wurden ohne irgendwelchen Schaden während sechs Wochen von Hunden ertragen. Das Metall wird unverändert mit den Fäces entleert. Patenko fand weiter, daß es als Mittel gegen Bandwurm ganz ungeeignet ist, welche Mitteilung sich im Widerspruch befindet mit derjenigen von Dommes[45]), welcher es als bestes und angenehmstes Mittel zur Abtreibung von Bandwurm empfiehlt, da es in seiner Wirkung sicher, völlig geschmacklos und von jeglichen schädlichen Wirkungen frei ist. Es wird als Stannum metallicum purissimum pulveratum in Dosen von 0,5 Gramm viermal täglich vorgeschrieben.

Patenkos Auffassung „les observations et les théories publiées sur l'action vermifuge de l'étain, on trait, sans doute, à des cas où l'expulsion de taenias doit être attribuée à une action purement mécanique, ou au régime et aux remèdes purgatifs qui accompagnent généralement le traitement par l'étain" dürfte wohl die richtige sein, da das Zinn von dem (salzsäurehaltigen) Magensaft nur wenig gelöst wird.

Ganz anders liegt indes die Sache, sobald lösliche Zinnverbindungen per os (oder durch fortgesetzte subkutane Injektion) in den Körper gelangen. Die neuesten Untersuchungen von Lehmann[46]) über die hygienische Bedeutung des Zinns, insbesondere in Konserven, welche auch einen großen Teil der vorhandenen Literatur auf diesem Gebiete berücksichtigt, haben dargetan, daß akute, aber meist leichte Verdauungsstörungen eintreten können durch den Genuß von Nahrungsmitteln, welche größere Mengen Zinn (100 bis mehrere hundert Milligramm) in löslicher Form enthalten. Speziell scheinen ältere Äpfel- und Weinsäure enthaltende Konserven nicht unbedenklich, wenn große Mengen auf einmal verzehrt werden.

Chronische Zinnvergiftungen durch die Mengen, wie sie in Konserven nach längerer Zeit aufgenommen werden können (4—6 mg Zinn pro Kilo pro Tag), sind bisher niemals am Menschen beobachtet. Im Katzenversuch sind noch 10—14 mg Zinn pro Kilo und pro Tag bei 1—1 1/2 Jahre lang dauernden Versuchen nicht merklich schädlich.

Es erscheint nach Lehmann also keine besondere Vorsicht beim Genuß von Konserven aus Zinnbüchsen geboten, vorausgesetzt, daß es sich nicht um stark wein- oder apfelsaure Objekte handelt. Wenn Lehmann abschließend sagt, daß noch Untersuchungen über das Verhalten des Zinns gegen Milchsäure und Zitronensäure anzustellen seien, so möchte ich auf die diesbezüglichen Untersuchungen von Schieveen-Borgman[47]) hinweisen, welche dargetan haben, daß auch Milchsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, sowie manche saure Salze, wie saures weinsaures Kalium, imstande sind, ziemlich bedeutende Mengen Zinn in Lösung zu bringen. Bemerkenswert ist außerdem die Beobachtung Borgmans, daß Zusatz von Chlornatrium (wieviel?) zu einer einprozentigen Weinsäurelösung ceteris paribus die gelöste Menge Zinn von 46 auf 19 mg herabdrückt. Wie schon oben betont wurde, enthält die innere Bekleidung der Konservenbüchsen manchmal Blei; die Beurteilung der Frage, inwiefern Zinn-Blei-Legierungen von Essigsäure angegriffen werden

und dadurch Nahrungsmittel gesundheitsschädlich werden können, wurde bereits 1799 von Vauquelin[48]) in Angriff genommen. Seitdem ist die Literatur über diesen Gegenstand sehr stark gewachsen, aber erst Sackur[49]) hat auf Pauls Anregung das Problem vom physikalisch-chemischen Standpunkt untersucht, d. h. quantitativ unter den nötigen Fürsorgen. Da wir hiermit das Gebiet der Legierungen des Zinns betreten, die an anderer Stelle in diesem Handbuche ausführlich erörtert werden, wollen wir hier nur auf einen Punkt hinweisen, der speziell das Zinn für sich betrifft und die allgemeinen Ergebnisse der genannten Arbeiten kurz erwähnen.

Reines Zinn wird auch in Gegenwart von Sauerstoff durch verdünnte Essigsäure (verdünnter als $^1/_{10}$ n.) und Milchsäure (verdünnter als $^1/_{100}$ n.) nur stellenweise angegriffen. Konzentriertere Säuren wirken stärker lösend, jedoch weniger als auf Blei.

Ob der Lösungsvorgang als eine direkte Sauerstoffaufnahme des Metalls und darauf folgendes Inlösunggehen des gebildeten Oxyds aufzufassen ist, oder ob man dabei einer Ionenreaktion gegenübersteht, läßt sich durch Sackurs Versuche nicht entscheiden.

Die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchung, insofern sie sich auf die Legierung des Zinns mit Blei beziehen, sind folgende:

1. Die Angreifbarkeit von Zinn-Blei-Legierungen wächst in verdünnten Säuren stetig mit dem Gehalt der Legierung an Blei. Es existiert kein Mischungsverhältnis, welches sich in seinem Verhalten gegen saure Lösungen von den ihm benachbarten wesentlich unterscheidet.

2. Durch verdünnte Säuren wird von der Legierung fast nur Blei und wenig Zinn, von konzentrierteren umgekehrt mehr Zinn als Blei aufgelöst. In diesen Lösungen ist die Angreifbarkeit mit Ausnahme der an Blei sehr hochprozentigen Legierungen nahezu unabhängig von ihrer Zusammensetzung.

3. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Zinn-Blei-Legierungen wird primär vornehmlich Blei aufgelöst; dieses wird sekundär z. T. durch Zinn wieder ausgefällt, und zwar um so vollständiger, je saurer die Lösung ist.

4. Erhöhung der Temperatur und Beimengung von 2 Proz. Kupfer zu den genannten Legierungen ruft keine wesentliche Änderung ihrer Angreifbarkeit hervor.

Die Ergebnisse Sackurs stehen vollständig im Einklang mit unseren Anschauungen über das elektrochemische Verhalten der Metalle Zinn und Blei und die Konstitution ihrer Legierungen. Ferner werden durch diese neuen Untersuchungen die Abweichungen, die zwischen den Beobachtungen älterer Autoren[50]) vorlagen, genügend erklärt.

Das Zinn findet ferner Verwendung bei der galvanischen Verzinnung der Metalle. Man benutzt dann Zinnplatten als Anoden in den betreffenden Bädern[51]).

Eine derartige Verzinnung wird ausgeführt, um namentlich Gußeisen zur Aufnahme anderer Metallniederschläge besser tauglich zu machen; es haftet nämlich ein Zinnüberzug darauf besser als andere Metalle und bildet in dieser Weise eine bessere Bindeschicht für spätere Niederschläge anderer Metalle.

Diese Tatsache ist wohl dahin zu deuten, daß Metalle bei galvanostegischer Bedeckung nur dann fest aneinander haften, wenn sie sich miteinander bei gewöhnlicher Temperatur gut legieren[51a]). Daß auch bei gewöhnlicher Temperatur derartige Legierungen sich bilden können, geht u. a. aus den Arbeiten von Mylius und Fromm[52]) hervor.

Bisher haben wir uns nur mit dem Zinn beschäftigt, wie es in den oben erwähnten „Schiffchen" allgemein bekannt ist. Indes sind einige andere, allotrope Modifikationen des Zinns bekannt geworden, deren Besprechung wir uns nunmehr zuwenden wollen.

Graues Zinn. O. L. Erdmann machte im Jahre 1851 der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig Mitteilung über eine Strukturänderung des Zinns, welche von ihm an alten Orgelpfeifen, aus der Schloßkirche zu Zeitz stammend, beobachtet worden war, und deren Ursache, wie er sagte, vielleicht in den Erzitterungen zu suchen ist, welche das Metall von



Fig. 4.

Orgelpfeifen zu erleiden hat[53]). Diese Erscheinung besteht darin, daß Zinngegenstände ohne sichtbaren äußeren Anlaß sich stellenweise oder auch ganz mit grauen, warzenähnlichen Aufblähungen bedecken (Fig. 4). Nach einiger Zeit zerbröckeln diese Warzen und bilden Löcher, endlich aber zerfällt der betreffende Gegenstand (Fig. 5) zu einem feinen grauen metallischen Pulver. Längere Zeit hindurch blieb diese Erscheinung unbeachtet, bis im Jahre 1869 Fritzsche[54]) in Petersburg die Aufmerksamkeit aufs neue darauf lenkte. Nach dieser Mitteilung häufte sich die Literatur über diesen Gegenstand in ziemlich schnellem Tempo: Lewald[55]) (1870), Rammelsberg[56]) (1870), Oudemans[57]) (1871), Walz[58]) (1872), Petri[59]) (1877), Schertel[60]) (1879),



Fig. 5.

Rammelsberg[61]) (1880), Markownikoff[62]) (1881), Emeljanow[63]) (1890), Hjelt[64]) (1891), Hoeveler[65]) (1892), Stockmeier[66]) (1893), Schaum[67]) (1897) bringen Versuche über dieses eigentümliche Verhalten.

Bei den neueren Untersuchungen, die Natur der hier stattfindenden Vorgänge zu erforschen, stieß Ernst Cohen[68]) auf eine Anzahl neuer Fälle, wo der beschriebene Zerfall des Zinns bei Orgelpfeifen bezw. bei Kunstgegenständen eingetreten war. Fig. 6 zeigt eine Anzahl Orgelpfeifen, die aus der Orgel der Stadt Ohlau in Schlesien herrühren. Nicht weniger als 28 Pfeifen, die im Jahre 1833 erneuert waren, fand man 1883 in hohem Maße korrodiert (Fig. 7).

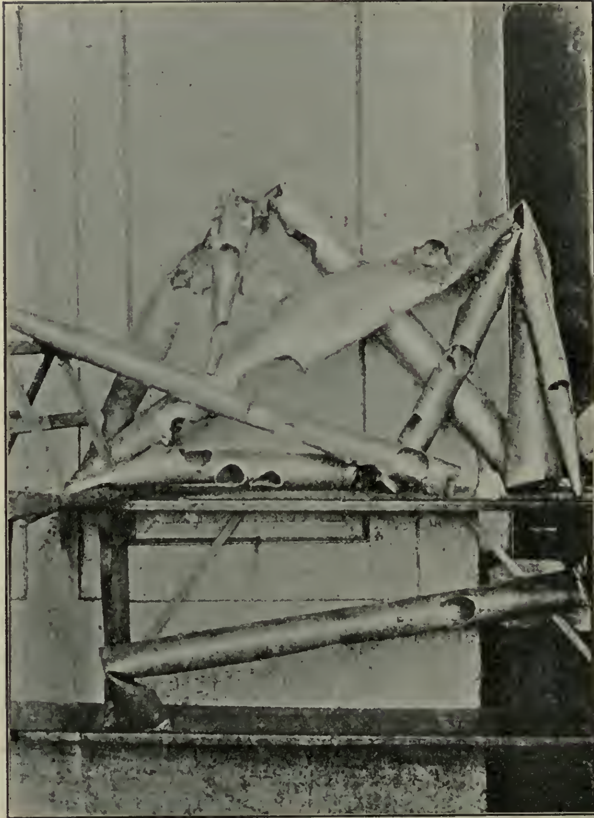


Fig. 6.



Fig. 7.

Fig. 8 stellt eine solche Pfeife aus der Stephanskirche in Nijmegen (Holland) vor.

So zeigte auch eine zinnerne Schüssel, die aus der Periode um 350 Jahre v. Chr. stammt und welche vor wenigen Jahren in England ausgegraben wurde, den beschriebenen Zerfall.


Fig. 8.

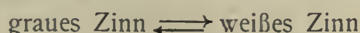
Fig. 9 ist ein Block reinsten Bankazinns, der, nachdem er nach Moskau transportiert worden war, starke Korrosion zeigte. Das Metall ist zum größten Teil in ein graues Pulver verwandelt, das sich mit dem Finger abreiben läßt. Ich verdanke diesen Block der Liebenswürdigkeit des Herrn Chem.-Ing. H. Baucke in Amsterdam. Auch fand ich, daß die „Zinnpest" (siehe unten) eine sehr häufig vorkommende Erscheinung in Museen ist, die auch den Münzensammlern wohlbekannt ist. Fig. 9a, 9b, 9c, 9d zeigt einige Beispiele dieser „Museumskrankheit"; die betreffenden Gegenstände sind mit grauen Warzen besät, bzw. an manchen Stellen durchlocht.

Daß diese Erscheinung bereits im Altertume bekannt war, ergibt sich wohl aus folgendem Passus in Aristoteles' (oder Pseudo-Aristoteles'), *Περὶ Θαυμασίων ἀκουσμάτων* 50:

Τὸν κασσίτερον τὸν κελτικὸν τήκεσθαι φασι πολὺ τάχιον μολίβδου· σημεῖον δὲ τῆς εὐτηξίας, ὅτι τήκεσθαι δοκεῖ καὶ ἐν τῷ ὕδατι χρώζει γοῦν, ὡς ἔοικε. ταχύ; τήκεται δὲ καὶ ἐν τοῖς ψύχεσιν, ὅταν γένηται πάγη, ἐγκαταλειομένου ἐντός, ὡς φασί, καὶ συνωθουμένου τοῦ θερμοῦ τοῦ ἐνυπάρχοντος αὐτῷ διὰ τὴν ἀσθένειαν. (Man sagt, das keltische Zinn schmelze viel schneller als Blei. Ein Beweis für die Schmelzbarkeit ist die Behauptung, daß es gleichfalls im Wasser schmilzt und, wie es scheint, färbt es sich sehr schnell. Es schmilzt ebenfalls in der Kälte, wenn Frost eintritt, indem, wie man behauptet, die Wärme, welche darin vorhanden ist, im Innern aufgeschlossen und zusammengedrückt wird infolge ihrer Schwäche.)

Die Meinungen der verschiedenen Autoren über das Zustandekommen der genannten Strukturänderung gingen sehr auseinander: manche schreiben sie niederer Temperatur zu, andere einer kombinierten Wirkung von Kälte und Erschütterungen, während eine dritte Kategorie glaubte, daß auch die Abkühlungsgeschwindigkeit des Zinns nach dem Schmelzen auf die spätere Strukturänderung von Einfluß sei.

Die Untersuchungen von Ernst Cohen und C. van Eijk[68]) haben nun ergeben, daß es sich hier um einen Fall enantiotroper Umwandlung handelt, welche nach der Gleichung

graues Zinn  weißes Zinn

verläuft und deren Umwandlungstemperatur unweit 18° C liegt, d. h. also, daß es zwei allotrope Zustände des Zinns (graues und weißes) gibt, von welchen das graue unterhalb 18° C, das weiße oberhalb 18° stabil ist. Wird das weiße Zinn unterhalb 18° C abgekühlt, so wandelt es sich nicht sofort in graues um, sondern bleibt in metastabilem Zustande als weißes Zinn fortbestehen. Derartige Verzögerungen findet man vielfach; sie lassen sich den Übersättigungs-

erscheinungen von Lösungen (z. B. Glaubersalz) an die Seite stellen. Wenn wir nun sehen, daß unsere Zinngegenstände im allgemeinen auch unterhalb 18° C in dieser Modifikation bestehen bleiben, so können wir auch sagen: Unsere Zinnwelt befindet sich meistens im metastabilen Zustande.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen Zinns in die graue Form ist beim Umwandlungspunkte gleich Null; bei tieferer Temperatur steigt sie



Fig. 9.

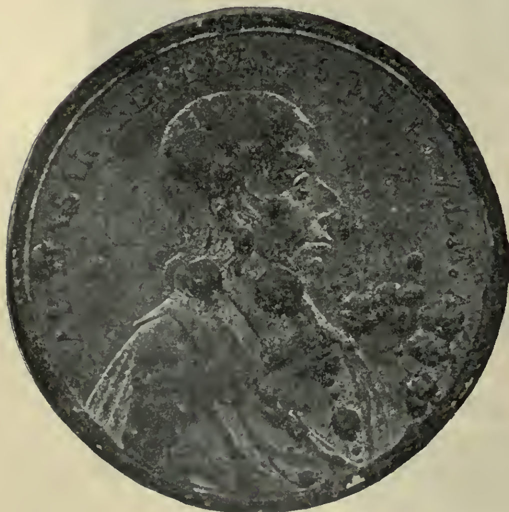


Fig. 9a.



Fig. 9b.

an und erreicht endlich ein Maximum, wie solches stets bei enantiotropen Umwandungen der Fall ist.

Diese Tatsache ist folgenderweise zu erklären: Je weiter wir uns von der Umwandlungstemperatur, der Temperatur des Gleichgewichts, entfernen, desto größer wird einerseits die Tendenz, mit welcher die Umwandlung weißes Zinn $\longrightarrow$ graues Zinn vor sich geht. Andrerseits aber nimmt

die Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferer Temperatur stets ab; das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren, von welchen der eine die Geschwindigkeit zu erhöhen bestrebt ist, der andere aber in entgegengesetztem Sinne wirkt, wird zu einem Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit führen.

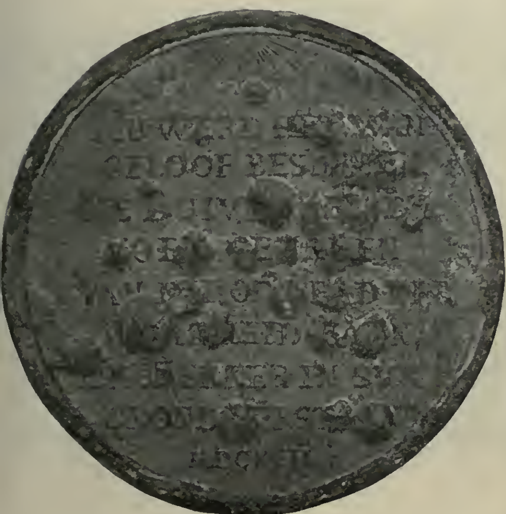


Fig. 9c.



Fig. 9d.

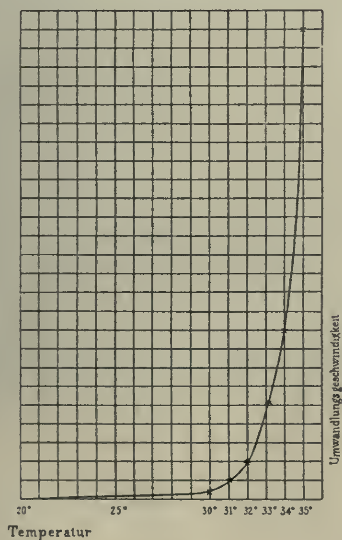


Fig. 10.

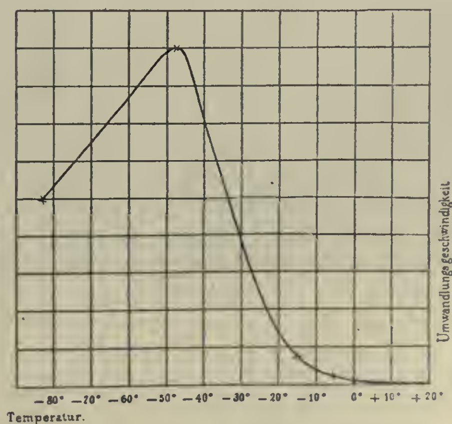


Fig. 11.

Die Kurven in Fig. 10 und 11 stellen die Geschwindigkeit der Reaktion

weißes Zinn ⟶ graues Zinn

in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dar. Es werde hier indes bemerkt, daß die Geschwindigkeit selbst sowohl wie die Lage des Maximums in hohem

Maße mit der Vorgeschichte des Zinns zusammenhängt, d. h. wenn die Umwandlungen weißes Zinn ⟶ graues Zinn bezw. graues Zinn ⟶ weißes Zinn öfters stattgefunden haben, nimmt deren Geschwindigkeit bei Wiederholung der Umwandlung zu, und es verschiebt sich das Maximum nach der Seite der Umwandlungstemperatur. Ein derartiges Verhalten findet sich bei allen enantiotropen Umwandlungen wieder; eine Erklärung hierfür steht indes noch aus.

Die Umwandlung des weißen Zinns in die graue Form wird beschleunigt durch Zusatz einer alkoholischen Pinksalzlösung. Die Erklärung dieser Wirkung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der grauen Form, welche dann die stabile ist, unterhalb des Umwandlungspunktes eine geringere Lösungstension zukommt als der weißen. Infolge der höheren Lösungstension der letzteren wird diese bestrebt sein, in die stabile Form überzugehen; haben sich einmal Spuren von ihr gebildet, so wirken sie beschleunigend auf die weitere Umwandlung. Wie diese Tatsache in letzter Instanz zu erklären ist, möge dahingestellt bleiben, doch liegt hier wieder eine tiefgehende Analogie mit der Keimwirkung bei übersättigten Lösungen vor.

Farup[213]) hat in jüngster Zeit den Einfluß des Zusatzes verschiedener Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit untersucht. Seinen Beobachtungen läßt sich folgendes entnehmen: in ihrer Fähigkeit, die Umwandlungsgeschwindigkeit des Vorgangs weißes Zinn ⟶ graues Zinn zu verzögern, lassen sich die untersuchten Metalle in folgende Gruppen einteilen:

1. Hg.
2. Zn, Cd, Cu, Ag, Pb.
3. Bi, Sb.

Quecksilber hat keinen nennenswerten Einfluß.

Der verzögernde Einfluß der Metalle der zweiten Gruppe steigt bei den Metallen von links nach rechts hin.

Die Metalle der dritten Gruppe scheinen die Umwandlungsgeschwindigkeit praktisch auf Null herabzusetzen.

Wiederholung dieser Versuche auf dilatometrischem Wege scheint erwünscht; es ließe sich damit wohl eine quantitativere Behandlung der Frage erzielen.

Da der Übergang des weißen Zinns in die graue Form zur völligen Disgregation des Metalles führt, ist dieser Umwandlungserscheinung, welche sich nach obigem durch „Impfen" mit grauem Zinn beschleunigen läßt, der Name „Zinnpest" beigelegt worden. Fig. 12 stellt einen Block Bankazinn vor, der während 16. Tagen bei 5° C mit grauem Zinn und alkoholischer Pinksalzlösung in Berührung gewesen ist und demzufolge von der „Zinnpest" befallen wurde. Nun einmal die Umwandlung eingeleitet ist, schreitet jene auch bei Zimmertemperatur (also unterhalb 18° C) auch ohne weitere Berührung mit der Pinksalzlösung, bezw. mit dem grauen Zinn fort. Fig. 13 zeigt uns den Zustand, nachdem der Block nun während 7 Jahren bei etwa 15° in einem trockenen Glasrohre aufbewahrt worden ist. Daß Zinngeräte aus der Bronzezeit selten sind, wird von Brauns[68a]) auf das Eintreten der Zinnpest zurückgeführt.

Rhombisches Zinn. v. Foullon[69]) hat zuerst festgestellt, daß sich unter gewöhnlichen Verhältnissen aus geschmolzenem Zinn tetragonale Kristalle bilden, daß somit das allgemein bekannte weiße Zinn tetragonal kristallisiert. Dieselbe Form bildet sich bei der Elektrolyse von Zinnchlorürlösungen; die so gebildeten Kristalle enthalten aber nach den Versuchen von Ernst Cohen und E. Goldschmidt[70]) stets einen gewissen Betrag von Zinnchlorür. Auf

diese Beimischung sind die eigentümlichen Resultate Rammelsbergs[71]) zurückzuführen, der hier einer besonderen Modifikation des Zinns gegenüberzustehen glaubte.

So glaubte er auch, daß „zuvor geschmolzenes Zinn" eine besondere Modifikation dieses Metalls bildet. Durch die Versuche von Ernst Cohen und Goldschmidt ist diese Auffassung widerlegt worden.

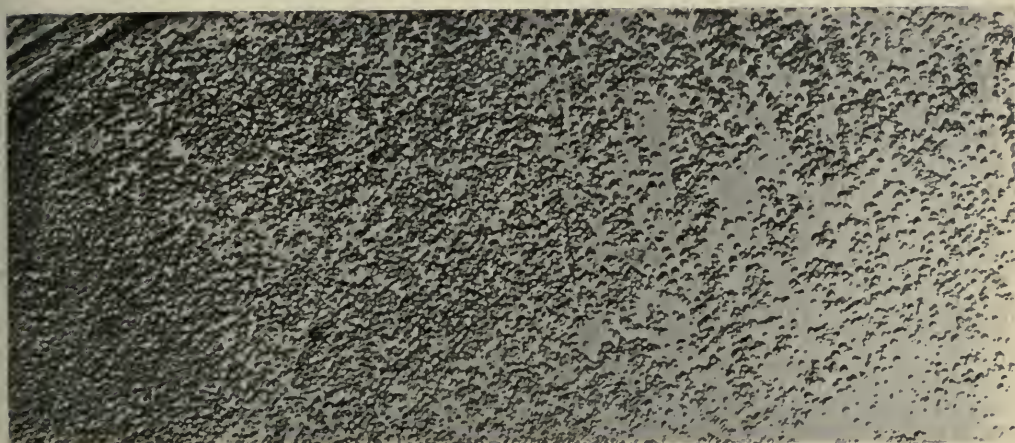


Fig. 12.



Fig. 13.

Trechmann[72]) und später v. Foullon (l. c.) haben eine rhombische Form des Zinns entdeckt, das sich bei langsamer Abkühlung aus geschmolzenem Zinn bildet. Diese Form ist bei gewöhnlicher Temperatur metastabil. Sie ist brüchig. Auf ihrer Bildung beruht das in England verwandte technische Verfahren zur Darstellung des Corn-tin oder grain-tin, nach welchem Zinn bis unweit des Schmelzpunkts erhitzt und dann aus großer Höhe auf Steinplatten geworfen wird. Das Material zerspringt dann in Stücke, die ein basaltähnliches Aussehen haben[73]) (s. Fig. 3, S. 539).

Bei ihren Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit des Zinns fanden Werigin, Lewkojeff und Tammann[74]) Andeutungen für das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes in der Gegend von 200°.

Neuere Untersuchungen von Degens[214]) haben ergeben, daß die Umwandlung Tetragonales Zinn—Rhombisches Zinn bei 161° eintritt.

Ob die Umwandlung vielleicht im Zusammenhang steht mit der neuerdings v. Haßlinger[74a]) beschriebenen „neuen Form der Zinnpest", muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Gesamtverhalten des Zinns läßt sich durch folgendes Schema (Fig. 14) darstellen:

1. Graues Zinn $\overset{18^\circ}{\rightleftarrows}$ tetragonales Zinn.

2. Tetragonales Zinn $\overset{161^\circ}{\rightleftarrows}$ rhombisches Zinn.

3. Rhombisches Zinn $\overset{232^\circ}{\rightleftarrows}$ geschmolzenes Zinn.

Die gestrichelten Linien in der Figur 14 beziehen sich auf bei gewöhnlicher Temperatur metastabile Zustände.

Passives Zinn. Heinrich Goldschmidt und Eckardt[74b]) fanden gelegentlich einer Untersuchung über die Reduktion von Nitrokörpern durch

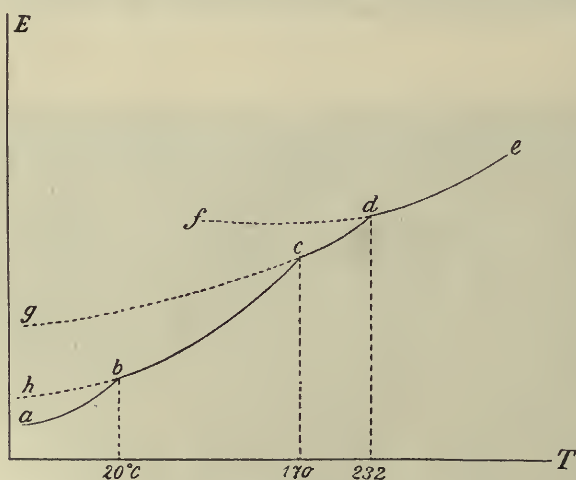
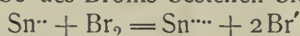


Fig. 14.

alkalische Zinnoxydullösungen, daß das weiße Zinn unter Umständen passiv werden kann. Wird nämlich konzentrierte Natronlauge mit einem Zinnstab als Anode elektrolysiert, so beobachtet man anfänglich, daß Zinn in Lösung geht, ohne daß Sauerstoffentwicklung beobachtet werden konnte. Das Zinn findet sich als Oxydul in der Flüssigkeit. Dies zeigte sich bei einem Versuch, bei dem ein zwischen 0,87 und 0,85 Amp. schwankender Strom 34 Minuten durch eine 2-norm. Natronlauge mit einem Zinnstab als Anode von 25 bis 30 qcm Oberfläche, einem Platinblech als Kathode durchgeleitet wurde, während beständig Wasserstoff durch den Apparat passierte. Steigert man aber sukzessive die Stromstärke, so tritt schließlich ein Punkt ein, wo plötz-

lich Sauerstoffentwicklung erfolgt, während sich der Zinnstab dunkel färbt und die Klemmspannung beträchtlich ansteigt. Geht man mit der Stromstärke zurück, so bleibt das Zinn nach wie vor passiv. Erst wenn man den Strom umkehrt, den Zinnstab also eine Zeitlang als Kathode benutzt, bis er wieder blank geworden ist, wird die Aktivität wieder hervorgerufen. Auch durch energisches Abreiben mit Sand kann eine passiv gewordene Zinnstange wieder aktiv gemacht werden. Die Autoren schreiben vorläufig die Ursache der Passivierung der Bildung einer Zinnoxydul- oder Zinnoxydschicht zu.

Valenz und elektrochemisches Verhalten. Das Zinn kann in seinen Verbindungen zwei- bezw. vierwertig sein (Stanno- bezw. Stanniverbindungen). Bisher sind nur die Eigenschaften des Stannoions eingehender studiert worden; für die Existenz eines Stanniions $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ spricht die Tatsache, daß eine Lösung von Stannichlorid, die man durch Zusatz von Bromwasser zur Stannochloridlösung, bis die gelbe Farbe des Broms bestehen bleibt, gemäß der Gleichung:



$$Sn^{\cdot\cdot} + Br_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Br'$$

erhält, mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung von Stannisulfid gibt[75]).

Die Stannoverbindungen gehen sehr leicht in die entsprechenden Stanniverbindungen über: hierauf beruht ihre Verwendung als kräftiges Reduktionsmittel.

Zinnionen sind farblos.

Die Kationenbildungstendenz des Zinns ist nicht groß, in den Verbindungen des zweiwertigen Stannoions indes bedeutend größer als in denjenigen des vierwertigen Stanniions. Ein annäherndes Maß für dieses Bestreben, Ionen zu bilden (Elektroaffinität[76])), ist die Zersetzungsspannung des betreffenden Ions, d. i. der Betrag elektrischer Energie, welche erheischt wird, um ein Ion seiner Ladung zu berauben. Es erscheint mir verfrüht, bereits jetzt beim Zinn über diese Größe weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen, da die neuesten Untersuchungen von O. Sackur[77]) gezeigt haben, daß hier noch gewisse Komplikationen vorliegen und überdies sowohl der Dissoziationszustand von Stannosalzen wie auch die Zersetzungsspannung des vierwertigen Zinnions nicht bekannt ist.

Was nun die Zersetzungsspannung des zweiwertigen Zinnions betrifft, so haben die Messungen von Sackur ergeben, daß sie, im Gegensatze zu den Erfahrungen mit anderen Metallen, in hohem Maße von der Natur des Anions abhängig ist. Es ist demnach nicht zulässig, das Zinn ohne weiteres in die Spannungsreihe der Metalle einzuschalten, wie es bisher auf Grund früherer Messungen getan wurde.

Bekanntlich spiegelt sich die Ionenbildungstendenz im allgemeinen in den Löslichkeitsverhältnissen der Elektrolyte und in ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung ab, und zwar derart, daß die Abneigung zur Ionenbildung oft mit geringer Löslichkeit in Wasser oder großer Neigung zur Bildung komplexer Ionen verbunden ist, wodurch dann eine Bildung einfacher Ionen durch die Wirkung des Wassers ausbleiben kann[78]). Bisher liegen nun in diesen Richtungen über das Zinn keine Versuche vor, so daß es vorläufig dahingestellt bleiben muß, ob auch hier die Erscheinungen unter die bei anderen Ionen aufgestellten allgemeinen Gesichtspunkte gebracht werden können.

Was ferner das elektrochemische Verhalten des Zinns betrifft, so läßt sich, wie gesagt, seine Stellung in der Spannungsreihe nicht scharf bestimmen. Wohl ist nach Neumanns Messungen[78a]) der Potentialsprung des Metalls gegen eine normale Zinnchlorürlösung —0,192 Volt auf $H_2/1\,n\,H^{\cdot}$ bezogen und Sackur[78b]) fand für Nitratlösungen folgende Potentialwerte:

Äqu. Sn^{II} pro l	EMK. gegen 1 n Kalomelelektrode	ε_h
0,72	—0,433	—0,156
0,10	—0,440	—0,163
0,022	—0,434	—0,157
0,0072	—0,458	—0,175

Die Ionisation des Nitrats dürfte nach anderweitigen Erfahrungen eine annähernd normale sein, so daß der Wert —0,16 dem wahren Wert nahe entsprechen dürfte. Immerhin spielt auch hier die Hydrolyse mit, neben welcher die Selbstkomplexbildung die Chlorürwerte sicherlich stärker alteriert. Man erhält also keinen genauen Aufschluß über die elektrolytische Lösungstension des Metalls, da die Ionisation der Salze nicht hinreichend bekannt ist.

Diese Komplikationen wechseln überdies noch nach Sackurs[78b]) Versuchen mit der Wahl des Anions. In der Voltaschen Spannungsreihe findet man das Zinn zwischen Zink und Eisen, nach Wilsmore[78c]) zwischen Nickel und Wasserstoff, also etwa entsprechend dem elektrolytischen Potential.

Elektrolyse. Daß Komplikationen bei der Elektrolyse wäßriger Zinnchlorürlösungen eintreten, wurde bereits oben (S. 552) erwähnt. Die Zerlegung des geschmolzenen Chlorürs durch den Strom studierte zuerst Faraday[79]) und in jüngster Zeit Richard Lorenz[80]) mit seinen Schülern. Auch hier treten gewisse Komplikationen ein, die die theoretische Stromausbeute herabdrücken. Werden diese umgangen, so nähert man sich ihr stets mehr und mehr, doch ist es bisher nicht gelungen, 100 Proz. zu erreichen. Die Erfahrungen auf diesem Gebiete weisen indes darauf hin, daß auch hier das Faradaysche Gesetz gültig ist, wie sich das in voller Schärfe beim Silbernitrat (gelöst in geschmolzenem Kaliumnitrat) hat nachweisen lassen.

Unter günstigen Versuchsbedingungen wurde gefunden (Lorenz, l. c.):

Temperatur	Stromstärke in Ampere	Ausbeute (Prozent)
400^0	1,8	98,47.

Der Grund, warum man hier nicht auf 100 Proz. kam, liegt entweder darin, daß $SnCl_4$ in den Kathodenraum gelangte, oder aber, daß das $SnCl_2$ etwas HCl enthielt.

Über die Elektrolyse von Stanniverbindungen in salzsaurer Lösung siehe weiter unten unter $SnCl_4$.

Für die quantitative Bestimmung des Zinns auf elektrolytischem Wege, bezw. für die Trennung von anderen Metallen sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, die in den betreffenden analytischen Werken nachzusehen sind[81]). Eine eingehende Untersuchung, ob die so erhaltenen Metallniederschläge tatsächlich vollständig rein sind, steht noch aus.

Chemisches Verhalten. Metallisches Zinn bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; beim Erhitzen bedeckt es sich mit einer weißen Schicht des Oxyds. Auch die gleichzeitige Wirkung von Luft und Wasser greifen es nur wenig an. Doch haben speziell dazu angestellte Versuche von van der Sleen[82]) gezeigt, daß es z. B. in Wasserleitungsröhren nicht so widerstandsfähig ist, wie man bisher glaubte. Wenn es dort benutzt wird zur Verhinderung der direkten Berührung des Wassers mit dem Röhrenmaterial, so ist doch Vorsicht geboten.

Verdünnte Säuren greifen das Zinn nur wenig an. Konzentrierte Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung zu $SnCl_2$ auf; durch Zusatz einer geringen Menge eines Salzes eines andern Metalls, das durch Zinn aus seinen Lösungen abgeschieden wird, geht die Auflösung bedeutend schneller vor sich. Man kann auch das Zinn mit einem der betreffenden Metalle (wie Kupfer, Silber, Platin) direkt in Berührung bringen. Nach Ostwald kann man sich den Vorgang so vorstellen, „daß durch das metallische Zinn dem Wasserstoffion die Ladung entzogen wird, wodurch das Zinn in Zinnion übergeht, während der Wasserstoff den Gaszustand annimmt. Dieser Übergang in den Gaszustand erfolgt aber an einer Zinnoberfläche (aus noch nicht bekannten Gründen, aber durch die erforderliche Spannung nachweisbar) schwieriger, als an der Oberfläche eines anderen Metalls und daher ist die Zersetzung gering, solange nur Zinn-Oberflächen für die Gasentwicklung zur Verfügung stehen. Wird aber das Zinn mit einem andern Metall leitend verbunden, an dessen Oberfläche sich der Wasserstoff leichter entwickeln kann, so geschieht die Bildung des Zinnions und der Austritt des Wasserstoffs an verschiedenen Stellen, indem gleichzeitig ein elektrischer Strom durch die Metalle und die Säure geht."

Von Salpetersäure wird das Zinn unter Bildung von SnO_2 oxydiert; sind andere Metalle zugleich vorhanden, so werden die entstehenden Salze sehr stark von dem entstandenen SnO_2 absorbiert, und lassen sich durch einfaches Waschen nicht entfernen. Hierauf ist bei quantitativen Bestimmungen zu achten.

Salpetersäure (Schwefelsäure), welcher Wasser zugesetzt worden ist, wirkt je nach ihrem Verdünnungsgrade verschieden auf metallisches Zinn ein[83]).

Über die Wirkung von Pflanzensäuren vgl. S. 543.

Das Verhalten des Zinns den Lösungen anderer Metallsalze gegenüber ergibt sich aus seinem Platz in der Spannungsreihe (nach den Potentialmessungen von Sackur und von Wilsmore[84]) zwischen Ni und H), doch ist hierbei zu beachten, daß nach den bereits oben (S. 553) erwähnten Versuchen von Sackur dem Anion eine Bedeutung zukommt.

Physikalische und physikalisch-chemische Konstanten. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß vielfach auf die in der Literatur vorkommenden physikalischen Konstanten kein allzu großer Wert zu legen ist. Schlägt man die betreffende Originalliteratur nach, so stellt sich heraus, daß auf die Reindarstellung und scharfe Identifizierung der betreffenden Substanzen nicht genügende Sorgfalt verwendet worden ist. Daß auch für manche Arbeit, die aus dem Laboratorium des Chemikers stammt, dasselbe gilt, wird sich häufig zeigen.

Gilt es, auf dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft Konstanten festzulegen, so dürfte bei der großen Schärfe mancher Methoden, die Reindarstellung der Objekte, um welche es sich handelt, in erster Linie erwünscht sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so erhält man ziemlich wertloses Zahlenmaterial. Viele der nachstehenden Zahlenwerte werden somit nur unter Vorbehalt mitgeteilt. Nicht immer ist es möglich, beim Lesen der Originalliteratur das Vertrauen, welches den vorliegenden Zahlen entgegengebracht werden kann, sofort zu ermessen.

1. Spezifisches Gewicht. a) Weißes, tetragonales Zinn. Ehe wir zur Mitteilung des vorliegenden Zahlenmaterials übergehen, werde hier die Frage ventiliert, ob das spezifische Gewicht der Metalle im allgemeinen als abhängig von deren Vorgeschichte zu betrachten ist. In der älteren Literatur wird vielfach angegeben, daß z. B. gehämmertem, gegossenem, gewalztem Metall ein besonderes spez. Gewicht zukommt.

Die neueren Untersuchungen Springs und Kahlbaums[89]) scheinen nun darzutun, daß eine Formänderung der Metalle durch mechanische Einflüsse (Druck von 10000—20000 Atmosphären) eine Änderung im spezifischen Gewicht hervorruft, welche dasselbe Vorzeichen hat, wie diejenige, welche durch die Schmelzung erzeugt wird. Dieses Ergebnis läßt sich auch so zusammenfassen: durch mechanische Kräfte (wie Druck) wird das spezifische Gewicht abnehmen, falls es sich um Metalle handelt, welche sich beim Schmelzen ausdehnen; umgekehrt wird dort, wo die Schmelzung mit Kontraktion stattfindet, Druckerhöhung eine Vergrößerung des spezifischen Gewichts herbeiführen. Nachstehende Tabelle, die die (unkorrigierten) spez. Gewichte einiger Metalle bei 16° C vor und nach Pressung enthält, zeigt, um welche Beträge es sich hier handeln kann.

Name des Metalls	Spez. Gew. des Metalls nach dem Fließen	Spez. Gew. des Metalls nach dem Walzen	Spez. Gew. des Metalls nach dem Erhitzen*)
Blei	11,3351	11,3348	11,3410
Zinn	7,3011	7,3016	7,3137
Kadmium	8,6558	8,6603	8,6633
Silber	10,2485	10,2531	10,2696
Wismut	9,8522	—	9,8354

Wir müssen also annehmen, daß die Vorgeschichte einen Einfluß auf das spezifische Gewicht der Metalle ausübt; wo es sich um genaue Angaben handelt, dürfte die Beschreibung der Vorgeschichte also nicht überflüssig sein. Das hier beschriebene, von Kahlbaum und Spring unabhängig voneinander aufgefundene Verhalten ist von großer Bedeutung. Man ersieht hieraus, daß das Atomvolumen der Elemente nicht als eine genau definierte Konstante betrachtet werden kann (auch nicht bei konstanter Temperatur), eine Tatsache, auf welche von Ernst Cohen[90]) bereits hingewiesen worden ist. Das nämliche gilt natürlich von dem Äquivalentvolumen, welches jüngst von Borchers als Grundlage für Aufstellung eines Systems der Elemente empfohlen ist[91]).

Die mehr oder weniger weit auseinander gehenden Zahlenwerte für das spez. Gewicht des (weißen) Zinns, die sich in der älteren Literatur vorfinden, sollen hier nicht angegeben werden, weil ihnen aus verschiedenen Gründen kein großes Zutrauen geschenkt werden kann[92]). An vollständig reinem Material (nicht über 0,03 Proz. Blei und Eisen) wurde gefunden von: Jaeger und Diesselhorst[93]) 7,28 bei 18° C, Ernst Cohen und Goldschmidt[94]) 7,286 bei 15° C. In beiden Fällen war das (weiße) Zinn geschmolzen gewesen. Diese Werte sind auf Wasser von 4° C bezogen.

b) Graues Zinn. Das spez. Gewicht dieser Modifikation ist bisher nicht genau ermittelt worden; die Messungen von Schertel[95]), Rammelsberg[96]), Hjelt[97]) und Stockmeier[98]) beziehen sich alle auf Gemische von grauem und weißem Zinn, doch dürfte es in der Nähe von 5,8 bei 15° C liegen.

c) Rhombisches Zinn. Auch das spez. Gewicht dieser Modifikation ist nur annähernd ermittelt worden und zwar von Trechmann[99]), welcher dafür 6,525—6,557 bei 15,8° C angibt. Indes sei bemerkt, daß in dem betreffenden Material 1,1 Proz. Eisen sowie Spuren von Schwefel, Arsen und Kobalt vorhanden waren.

*) Bis in die Nähe des Schmelzpunktes.

d) Geschmolzenes Zinn. Wie die meisten anderen Metalle dehnt auch das Zinn sich beim Schmelzen aus; die Versuche von Nieß und Winkelmann[100]) hatten (auch für das Zinn) das umgekehrte Resultat geliefert. Bei diesen Versuchen wurde ermittelt, inwiefern festes Metall in der Nähe der Schmelztemperatur auf dem geschmolzenen Metall schwimmt. Später hat sich indes bei den Messungen von Chandler und Wrightson[101]), E. Wiedemann[102]) und Vicentini und Omodei[103]) herausgestellt, daß die Ergebnisse von Nieß und Winkelmann den Tatsachen nicht entsprechen; auf dilatometrischem Wege wurde von den letztgenannten Autoren festgestellt, daß das Zinn sich beim Schmelzen ausdehnt. (Bei meinen Versuchen über die Enantiotropie des Zinns habe ich mich von der Richtigkeit selbst überzeugen können. Cohen.)

Es wurde gefunden:

Das spezifische Gewicht bei 0^0 ($d\ {}^0/_4$) des festen Metalls 7,3006,
„ „ „ „ $226{,}5^0$ ($d\ {}^{226,5^0}/_4$) des festen Metalls 7,1835,
„ „ „ „ $226{,}5^0$ ($d\ {}^{226,5^0}/_4$) des flüssigen Metalls 6,988.

Zu diesen Versuchen ist noch zu bemerken, daß sie angestellt wurden mit zwei Sorten Zinn, deren Schmelzpunkt 231^0 bzw. 226^0 war. Da eine chemische Untersuchung der Verunreinungen nicht vorliegt, hält es schwer zu sagen, ob den erhaltenen Zahlenwerten großes Zutrauen entgegengebracht werden kann.

2. Thermische Eigenschaften. a) Ausdehnung. Von den Messungen, die sich in der Literatur finden, seien hier nur diejenigen von Fizeau[104]), Matthiessen[105]), Vicentini und Omodei[106]) angeführt. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des weißen Zinns ist:

bei 40^0 0,00002234,
„ 50^0 0,00002269,
„ 225^0 0,00002297.

Nach Matthiessen[105]) läßt sich die lineare Ausdehnung zwischen 8^0 und 95^0 C darstellen durch die Formel:

$$l_t = l_0\,(1 + 0{,}00002033\,t + 0{,}0000000263\,t^2)$$

und es stellt sich der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 0^0 und 100^0 C auf

0,00002296.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist bekanntlich gleich dreimal dem linearen. Für flüssiges Zinn ist dieser Koeffizient[106]):

zwischen $226{,}5^0$ und 342^0 gleich 0,000114.

b) Schmelzpunkt und Siedepunkt. Die Angaben über den Schmelzpunkt des Zinns gehen weit auseinander und wechseln zwischen $222{,}5^0$ und 235^0 C. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß bei vielen der diesbezüglichen Bestimmungen nicht genug auf die Reinheit des angewandten Materials geachtet worden ist. Am genauesten scheinen mir die Bestimmungen von Heycock und Neville[107]), die $231{,}5^0$ C angeben, sowie die von Bogadorow[108]), dessen Arbeit mir nur aus einem Referat bekannt ist. Er fand noch zwei verschiedenen Verfahren $231{,}14^0$ bezw. $231{,}25^0$. Für das reinste englische Zinn, das nur Spuren Fe, As und P enthielt, fand er $230{,}92^0$. Da das Schmelzen des Zinns von einer ziemlich beträchtlichen Ausdehnung begleitet wird, dürfte die dilatometrische Schmelzpunktsbestimmung in diesem Falle sehr genaue Resultate geben.

Über den Einfluß eines Zusatzes verschiedener Metalle auf den Schmelzpunkt sehe man das Kapitel „Legierungen“ in diesem Handbuch.

Da sich, wie gesagt, das Zinn beim Schmelzen ausdehnt, so läßt sich nach bekannten Prinzipien erwarten, daß die Schmelztemperatur bei Druckzunahme steigt, wie Tammanns[109]) Versuche denn auch zeigen. Er fand:

Druck in kg pro 1 qcm	490	1255	2300	3125
Erhöhung des Schmelzpunktes (Grade Celsius)	0,94	2,87	5,28	6,75.

Nach diesen Daten läßt sich die Erhöhung der Schmelztemperatur folgendermaßen darstellen:

$$\Delta t = + 0{,}00216\,(p - 1),$$

worin p den Druck in kg pro qcm bedeutet (Abweichungen im Mittel $\pm 0{,}1^0$). Berechnet man den Einfluß des Druckes nach der Clausius-Clapeyron schen Gleichung:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T\Delta v}{r},$$

so findet man $0{,}0033^0$, während der Versuch 0,0022 liefert. Tammann führt die mangelnde Übereinstimmung zurück auf Fehler in der Bestimmung von Δv (0,0039). Nebenbei sei bemerkt, daß Tammann als Schmelztemperatur 241^0 C annimmt, was jedenfalls nicht richtig ist. Für r (die latente Schmelzwärme pro Gramm) benutzt er den Wert 14,2 Grammkalorien.

Der Siedepunkt des reinen Zinns liegt sehr hoch, doch ist er bisher nicht genau bestimmt worden. Zwar ist es Kahlbaum[110]) gelungen, bei sehr hoher Temperatur einige Tropfen des Metalls im hohen Vakuum zu destillieren, von einer Ermittlung des Siedepunkts war dabei aber nicht die Rede.

c) Latente Schmelzwärme. Nachstehende Tabelle enthält die Zahlenwerte, die von verschiedenen Autoren für diese Konstante gefunden waren. Die Zahlen geben die Anzahl Grammkalorien an, die nötig sind, um 1 Gramm festes Zinn bei der Schmelztemperatur zu verflüssigen.

Rudberg[111])	(1830)	13,31,
Person[112])	(1847)	14,3,
Person[113])	(1849)	14,25,
Spring[114])	(1886)	14,65,
Pionchon[115])	(1887)	14,6,
Mazzotto[116])	(1891)	12,39,
Robertson[117])	(1902)	14,05.

Gegen diese Messungen[117a]) läßt sich einwenden, daß bei der Berechnung der betreffenden kalorimetrischen Messungen zwei Werte eine Rolle spielen, von welchen der eine nicht genügend genau bekannt ist, der andere aber aus anderen Gründen bisher nicht in Rechnung gezogen werden konnte. Bei der Besprechung der Schmelztemperatur wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese erst in neuerer Zeit genauer bekannt geworden ist, da die vorhandenen Angaben über ein Temperaturintervall von nicht weniger als 12^0 verteilt liegen. Zweitens aber ist der Tatsache Rechnung zu tragen, daß bei dem Erstarren des flüssigen Zinns sowohl die rhombische wie die tetragonale Modifikation entstehen kann.

Hierdurch wird der Wert der Schmelzwärme um denjenigen der betreffenden Umwandlungswärme, welche noch nicht ermittelt ist, unsicher. Es dürfte nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, daß in Fällen, wo bei Metallen allotrope Modifikationen entstehen können (dieses Gebiet harrt noch

der systematischen Durchforschung), die bisher ermittelten Schmelzwärmen unsicher sind.

Das ganze hier vor uns liegende Gebiet ist, wie übrigens auch die ziemlich weit auseinander gehenden Zahlenwerte beweisen, einer gründlichen Revision bedürftig.

d) Umwandlungswärme. Indem er den Temperaturkoeffizienten einer Kette weißes Zinn | Zinnchlorürlösung | graues Zinn bestimmte, berechnete J. Meyer[117b]) die Umwandlungswärme des weißen Zinns in die graue Modifikation zu 9,55 Cal, doch scheint mir diese Zahl nur als eine vorläufige betrachtet werden zu müssen, solange keine näheren Angaben über die Genauigkeit der betreffenden Messungen vorliegen.

e) Kritische Temperatur. Guldberg[118]) berechnete die absolute kritische Temperatur des Quecksilbers aus der latenten Wärme und dem Dampfdruck dieses Metalls und leitete mit Hilfe dieses Wertes, des Ausdehnungskoeffizienten, der Zusammendrückbarkeit und der latenten Schmelzwärme die ungefähre absolute kritische Tempemperatur ab. Er fand sie für Zinn etwa zu 3000⁰.

f) Spezifische Wärme. Von den vielen Bestimmungen[119]) dieser Konstante am weißen (tetragonalen) Zinn, die sich in der Literatur vorfinden, sollen hier nur die äußerst genauen Versuche von Jaeger und Diesselhorst[120]) erwähnt werden, die in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg an sehr reinem Material (weniger als 0,03 Proz. Blei und Eisen) ausgeführt wurden. Zum Vergleich seien auch einige der älteren Bestimmungen in nachstehender Tabelle mitgeteilt.

Temperatur Grade Celsius	Spez. Wärme in Grammkalorien*) (Jaeger u. Diesselhorst	Spez. Wärme in Wattsekunden pro Gramm und Grad (Jaeger u. Diesselhorst	Spez. Wärme nach Lorenz[121]) (1881) in Grammkalorien	Spez. Wärme nach Bede[122]) (1855) in Grammkalorien
18	0,0524	0,219	0,0542	0,0516
100	0,0564	0,236	0,0573	0,0588

Die Atomwärme würde sich hieraus auf 6,2 (bei etwa 15⁰) berechnen.

Über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen liegen neuere Messungen von Behn[123]) vor und zwar an elektrolytischem Zinn (Kahlbaum), das von dem Autor indes nicht näher auf Verunreinigungen untersucht wurde. Er fand für die mittlere spez. Wärme:

$+18^0$ bis -79^0	$+18^0$ bis -186^0	-79^0 bis -186^0
0,0518	0,0501	0,0486.

Nachstehende Tabelle enthält die von Behn ermittelten spez. Wärmen des (weißen) Zinns bei den dort angegebenen Temperaturen:

$+18^0$	0^0	-79^0	-186^0
0,0535	0,0528	0,0502	0,0471.

Über die spez. Wärme des Zinns oberhalb 100⁰ C geben die Versuche von Bede, Spring, Person und Pionchon Aufschluß[124]). Bei den zu-

*) 1 Kal. ist hier die Quantität Wärme, welche erfordert wird, um 1 Gramm Wasser von 15⁰ C um 1 Grad in der Temperatur zu erhöhen. Eine Kalorie = 4,186 Wattsekunden.

letzt genannten Bestimmungen war das benutzte Material Bankazinn, „provenant directement du lieu d'exploitation."

Pionchon gibt für die Wärmemenge, die 1 Gramm geschmolzenes Zinn bei Abkühlung von t^0 auf 0^0 abgibt, folgende Formel:

$$q_0^t = 14{,}375 + 0{,}0612931\, t - 0{,}0_4104741\, t^2 + 0{,}0_7103448\, t^3 \text{ cal.}$$

Diese Interpolationsformel wurde aus Versuchen zwischen 256^0 und 1013^0 hergeleitet. Berechnet man für flüssiges Zinn nach Pionchons Formel $q_0^{232,7}$, dabei 232,7 als Schmelzpunkt des Zinns setzend, weiter nach Bedes Versuchen $q_0^{232,7}$ für festes Zinn (mit einer geringen Extrapolation), so findet man:

$q_0^{232,7}$ flüssiges Zinn 28,2 cal
$q_0^{232,7}$ festes Zinn 13,6 „

Also für die latente Schmelzwärme 28,2 — 13,6 = 14,6 cal. (vergl. S. 558). Für die spezifische Wärme des Zinns zwischen $232{,}7^0$ und 1100^0 gilt nach Pionchons Versuchen die Formel:

$$c = 0{,}0612931 - 0{,}0_4209482\, t + 0{,}0_7310344\, t^2.$$

Dem von Bunsen[125]) ermittelten Werte für die spez. Wärme des grauen Zinns (er fand dafür 0,0545) kann keine Bedeutung beigelegt werden, da das von ihm untersuchte Präparat offenbar ein Gemenge von weißem (tetragonalem) und grauem Zinn gewesen ist.

Über die spezifische Wärme des rhombischen Zinns liegen keine Daten vor.

g) Wärmeleitung. Die älteren Messungen über die Wärmeleitung des Zinns (H. F. Weber[126]), Kirchhoff und Hansemann[127]), Berget[128]), Lorenz[129]), Wiedemann[130]), Holborn und Wien[131])) sind wohl überholt worden von denen von Jaeger und Diesselhorst[132]), die nach einer von F. Kohlrausch angegebenen Methode ausgeführt worden sind.

Auf die Reinheit des verwendeten Materials wurde sehr geachtet; die Verunreinigungen betrugen weniger als 0,03 Proz. Die nachstehende Tabelle enthält die von Jaeger und Diesselhorst gefundenen absoluten Werte der Wärmeleitung des Zinns bei der angegebenen Temperatur.

	18° C		100° C	
	Wattsekunden	Grammkalorien	Wattsekunden	Grammkalorien
Zinn (gegossen)	0,608	0,1453	0,568	0,1858
Zinn (Draht)	0,648	0,1549	0,606	0,1448

Der Unterschied zwischen den Werten beim gegossenen Zinn bezw. Draht ist wahrscheinlich auf Inhomogenität des Materials zurückzuführen. Wahrscheinlich liegt die Wärmeleitfähigkeit zwischen den gefundenen Werten und zwar näher am Werte, welcher für den Draht ermittelt wurde.

h) Thermochemische Daten des Zinns. An dieser Stelle sollen nur diejenigen Daten besprochen werden, die sich auf direkte Umsetzungen des metallischen Zinns beziehen. Die weiteren kalorischen Werte findet man weiter unten bei den betreffenden Verbindungen angegeben. Dulong[133]) sowie Andrews[134]) haben die Verbrennungswärme (Bildung von SnO_2) durch direkte Verbrennung des Zinns in Sauerstoff bestimmt. Ihre Zahlen gehen weit auseinander (169600 g-Kal.; 144600 g-Kal.; 135400 g-Kal.). Wird Zinnoxydul in Sauerstoff verbrannt, so werden nach Dulong 67100, nach Andrews 69600 g-Kal. entwickelt[135]). Hieraus würde sich nach Andrews für die Bildungswärme des Oxyduls 65800 g-Kal. ergeben,

welcher Wert von Thomsen[136]) auf indirektem Wege zu 68100 g-Cal gefunden wurde. Obwohl hierdurch die Andrewsschen Bestimmungen einige Stütze erhalten, so kann doch gesagt werden, daß Neubestimmung der betreffenden Daten erwünscht wäre, da die von Andrews befolgte Methode die Kritik in hohem Maße herausfordert.

Die Amalgamierungswärme des Zinns ist auf elektrochemischem Wege von van Heteren[137]) bestimmt worden, und zwar durch Messung der elektromotorischen Kraft (bzw. des Temperaturkoeffizienten derselben) von einer Kette, die nach dem Schema:

Sn | Lösung eines Zinnsalzes | verdünntes Zinnamalgam

zusammengesetzt war. Unter Anwendung der bekannten Gibbs-v.-Helmholtzschen Gleichung ergibt sich der gesuchte Wert zu —3000 g-Cal, d. h. daß bei der Auflösung von einem Grammatom Zinn in einer sehr großen Menge Quecksilber 3000 g-Cal absorbiert werden.

i) Ionisierungswärme. Diese Konstante ist nur annähernd bekannt. Ostwald[137a]) hat sie (bezogen auf die Normalkalomelelektrode 0,560 Volt) zu 1000 g-Cal pro Valenz berechnet. Diese Zahl muß indes, wegen der Unsicherheit der Versuchsdaten, vorläufig unter Vorbehalt gegeben werden.

3. Diffusion. v. Wogau[137b]) bestimmte die Diffusionskonstante des Zinns in Quecksilber und fand dafür $17,7 \times 10^{-6}$ cm^2/sec bei 10,7^0.

4. Elektrische Eigenschaften. a) Elektrisches Leitvermögen. Ältere Messungen liegen vor von Benoit[138]), Mascart[139]), H. F. Weber[140]), Kirchhoff und Hansemann[141]), Oberbeck und Bergmann[142]), Lorenz[143]), Vicentini und Omodei[144]), Berget[145]), Vassura[146]). Wir geben hier die Resultate von Jaeger und Diesselhorst[147]), die an sehr reinem Material (0,03 Proz. Verunreinigungen) erhalten wurden. Geringe Spuren fremder Stoffe üben einen bedeutenden Einfluß aus auf das Leitvermögen.

Leitvermögen k (abs. Leitfähigkeit in elektromagnetischen Einheiten).

	18^0 C	100^0 C
Zinn (gegossen) . . .	$8,28 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$
Zinn (Draht)	$8,82 \times 10^4$	$6,53 \times 10^4$.

Wahrscheinlich sind die Werte, die sich auf den Draht beziehen, die richtigeren. Das Verhältnis zwischen dem galvanischen Widerstand des flüssigen und des kristallisierten Metalls[148]) ist beim Schmelzpunkt (1 Atm.) 2,2.

b) Elektrochemisches Äquivalent. In seinen klassischen elektrischen Untersuchungen beschreibt Faraday[149]) die Bestimmungen des elektrochemischen Äquivalents mittels Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür, und Richard Lorenz[150]) hat mit seinen Schülern derartige Bestimmungen in neuerer Zeit wieder aufgenommen. Indessen handelt es sich dabei nicht um coulometrische Bestimmmungen, die eine solche Genauigkeit haben, daß sie zur exakten Ermittlung dieser Konstante benutzt werden können. Obwohl die strenge Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes auch hier nicht bezweifelt werden kann, ist es doch bisher für Zinn und seine Verbindungen nicht mit der Genauigkeit kontrolliert worden, die z. B. beim Silber und Kupfer erreicht wurde. Über die Nebenwirkungen, die daran schuld sind, findet man bei Lorenz näheres. Setzt man das Atomgewicht des Zinns (O = 16) = 119,0, so ist das elektrochemische Äquivalent

für $^1/_2$ Sn 0,6161,
für $^1/_4$ Sn 0,3080.

c) Überführungszahl. Hittorfs Messungen[151]), die die Bestimmung der Überführungszahl des Zinns durch Elektrolyse von wäßrigen Zinnchloridlösungen bezweckten, haben ergeben, daß die Leitung der Elektrizität ausschließlich von der in diesen Lösungen vorhandenen Salzsäure übernommen wird. Von einer Bestimmung der Überführungszahl des Zinns ist hier somit keine Rede.

d) Thermokraft. Jaeger und Diesselhorst[152]) haben die Thermokraft des reinen Zinns (Verunreinigungen < 0,03 Proz.) gegen Kupfer bestimmt. Sie fanden:

18⁰	100⁰
+ 2,6	+ 3,5 Mikrovolt.

Das Zeichen + bedeutet, daß der Strom an der warmen Lötstelle nach dem Kupfer hinfließt.

Noll[153]) bestimmte folgende Werte:

Zinn-Quecksilber (0^0—100^0): der Strom geht in der heißen Lötstelle vom Quecksilber zum Zinn. 396,4 Mikrovolt. Das Material war als chemisch rein von Merck in Darmstadt erhalten.

Den Temperatureinfluß auf die Th.E.K. ersieht man aus folgender Tabelle:

Kombination	t_1	t_2	E (in Mikrovolt)
Sn—Hg	0	100	396,03
Sn—Hg	13,5	99,78	350,18
Sn—Hg	14,8	99,8	345,89
Sn—Cu	0	56,76	178,33
Sn—Cu	56,43	99,78	150,85
Sn—Cu	0	137,15	468,19
Sn—Cu	0	200	725,3
Sn—Cu	99,65	181,85	320,07
Sn—Cu	0	216,28	793,86
Sn—Cu	99,57	216,28	465,76

Der Strom fließt an der heißen Lötstelle vom Quecksilber zum Zinn bzw. vom Zinn zum Kupfer.

5. Optische Eigenschaften. Brechungsexponent. Der Brechungsexponent des Zinns wurde von Drude[154]), Haughton[155]) und Quincke[156]) bestimmt.

Lichtart in $\mu\mu$	
431 bez. blau	0,83
527 bez. grün	1,01
589 bez. weiß	1,48
630	1,66
656 bez. rot	1,52.

Für flüssiges Zinn fand Drude (Na-Licht) 2,10.

Die Atomrefraktion wurde von Ghira[157]) aus dem Chlorür zu 29,98, aus Zinntetramethyl zu 35,72, aus Zinntetraäthyl zu 26,36 gefunden.

6. Magnetische Eigenschaften. Das Zinn ist diamagnetisch, stellt sich also, wenn es zwischen die Pole eines Magneten gebracht wird, senkrecht zu deren Verbindungslinie ein.

7. Mechanische Eigenschaften. Bottone[158]) hat den Satz aufgestellt, daß zwischen der Härte und dem spezifischen Volum der Metalle eine bestimmte Beziehung bestehe. Ist H die Härte, so gilt nach ihm:

$$H = \frac{\text{spez. Gewicht}}{\text{Atomgewicht}}.$$

Bei welcher Temperatur das spez. Gew. genommen werden soll, gibt er nicht an.

Nehmen wir das spez. Gewicht zu 7,28 an, das Atomgewicht zu 119, so ist H = 0,061, während 0,065 gefunden wurde. Es handelt sich hier natürlich um rein relative Zahlen[159]).

Die Gestaltselastizität (Deformationselastizität) in Gramm pro Quadratzentimeter bei 15^0 ist nach Sutherland[160]) 135×10^6; bei vielen Metallen läßt diese sich nach der Formel $R = \frac{12960 \times 10^6}{A^{5/3}}$ berechnen, worin A das Atomvolumen vorstellt. Beim Zinn ist der Anschluß an diese Formel nicht befriedigend, insofern dieselbe hier 122×10^6 liefert.

Für den Einfluß der Temperatur auf die Gestaltselastizität hat Sutherland folgende Formel aufgestellt:

$$\frac{n}{N} = 1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2,$$

worin n und N die Gestaltselastizitäten bei der absoluten Temperatur Θ und dem absoluten Nullpunkt vorstellen und T der Schmelzpunkt des Metalls ist.

Der Elastizitätsmodul (Youngs Modul) ist nach Sutherland 420, d. h. es sind 420 kg nötig, um einen Zinndraht von 1 qmm Durchschnitt bei 15^0 um seine eigene Länge auszudehnen.

Für den Einfluß der Temperatur auf den Wert des Moduls gibt Sutherland die Formel:

$$\frac{q}{Q} = 1 - \frac{\Theta}{T} 0{,}823,$$

worin q und Q die Werte des Moduls bei der absoluten Temperatur Θ bzw. dem absoluten Nullpunkt vorstellen, während T der Schmelzpunkt des betreffenden Metalls ist. Schäfer hat die Angaben Sutherlands bestritten[161]).

8. Kapillarität. Die Oberflächenspannung des Zinns bei der Schmelztemperatur ist von H. Siedentopf bestimmt worden. Es scheint indes zweifelhaft, ob reines Material vorgelegen hat, da er den Schmelzpunkt zu 226^0 fand.

Siedentopf gibt folgende Zahlenwerte:

Θ	k	β	α in $\frac{mg}{mm}$	γ	$a^2 (mm^2)$	C
226	6,988	0,000144	62,43	0,000272	17,87	0,000164.

Θ = Schmelztemperatur, k Dichte des geschmolzenen Metalls, β dessen Ausdehnungskoeffizient, α die Oberflächenspannung bei der Schmelztemperatur, γ deren Temperaturkoeffizient, a^2 die spezifische Kohäsion und C deren Temperaturkoeffizient.

9. Akustische Eigenschaften. Die Schallgeschwindigkeit im Zinn ist von Masson[162]) und später von Gerosa[163]) bestimmt worden. Gerosa fand bei 15^0 C $24{,}903 \times 10^5$ cm pro Sekunde, Masson $26{,}404 \times 10^5$ cm pro Sekunde. Berechnet man den Wert nach der Formel

$$V = \left(\frac{E}{D}\right)^{1/2},$$

worin V die Schallgeschwindigkeit, E der Elastizitätsmodul, D die Dichte des

Metalls vorstellt, so ergibt sich, da E annähernd gleich $\frac{78 \times 10^{12}}{A^2}$ ist (A ist das Atomvolumen).

$$V = 20{,}1 \times 10^5 \text{ cm pro Sekunde.}$$

Bemerkt sei noch, daß diese Geschwindigkeit in den verschiedenen allotropen Modifikationen des Metalls eine verschieden große sein wird.

Analytisches[85]. a) Stannoionen. Aus Lösungen, die dieses Ion enthalten, fällen lösliche Basen weißes Stannohydroxyd, das sich in überschüssiger Lauge sowie in Säuren löst; diese Tatsache ist auf den amphoteren Charakter des Hydroxyds zurückzuführen. In Ammoniak ist, seinem schwächeren basischen Charakter entsprechend, das Hydroxyd nicht löslich. Die alkalischen Lösungen der Stannite sind ziemlich unbeständig; beim Erwärmen gehen sie in Stannate über, wobei sich metallisches Zinn abscheidet.

Bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, scheidet die alkalische Lösung schwarzes Zinnoxydul, SnO, ab. Dies ist viel schwerer löslich als das Hydroxyd und daher genügt die Hydrolyse, die die alkalische Lösung erleidet, zwar nicht zur Abscheidung des löslichen Hydroxyds, wohl aber zu der des Oxyds.

Diese Löslichkeit des Stannohydroxyds weist schon darauf hin, daß wir es hier mit einer sehr schwachen Base zu tun haben. Die Stannosalze reagieren sauer und sind in Lösung hydrolytisch gespalten.

Die alkalische Lösung des SnO_2'' ist ein sehr wirksames Reduktionsmittel. Wismutsalze werden aus ihren Lösungen reduziert unter Bildung eines schwarzen Niederschlags.

Edle Metalle werden von Stannosalzen aus ihren Lösungen gefällt; aus den Lösungen der Quecksilbersalze bildet sich erst Kalomel, bei längerer Einwirkung des überschüssigen Stannosalzes Quecksilber. (Reaktion auf Quecksilber bzw. auf Stannoverbindungen.)

Schwefelwasserstoff fällt aus Stannosalzlösungen braunes Sulfür, das in Säuren löslich ist.

Gelbes Ammoniumsulfid löst es viel leichter als farbloses; dieses ist dahin zu erklären, daß sich im ersteren Falle das Ion SnS_3'' bedeutend leichter bildet.

Aus den Lösungen der Salze der Thiozinnsäure fällen Säuren gelbes Disulfid, nach dem Schema:



$$SnS_3'' + 2H^\cdot = SnS_2 + H_2S.$$

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Auriionen Stannoionen zu Stanniionen oxydieren, wobei sich ein Niederschlag bildet, dessen Farbe nach der Konzentration der verwendeten Lösung zwischen rosa bis purpurrot liegt (Cassiusscher Goldpurpur). Dieser Niederschlag ist nach Zsigmondys Untersuchungen[86] ein Gemenge von kolloidalem Golde und kolloidaler Zinnsäure, die durch Hydrolyse des Stanniions nach dem Schema:



$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^\cdot$$

entsteht. Diese Reaktion ist sehr empfindlich (vgl. Bd. II, 1, S. 778).

Bemerkenswert ist es, daß bereits Faraday 1857 in seiner „Bakerian Lecture" sagte[86a]: „I believe the purple of Cassius to be essentially finely divided gold, associated with more or less of oxide of tin."

b) Stanniionen. Die Lösungen der Stannihalogenide wurden durch Wasser unter Abscheidung von weißem Stannihydroxyd zerlegt. Erwärmen und Zusatz gewisser Salze, wie Natriumsulfat, Ammoniumnitrat, befördert die Fällung, indem der kolloide Zustand des Hydroxyds beseitigt wird.

Beim Stannihydroxyd ist der Säurecharakter, d. h. die Eigenschaft, mit Alkalilaugen Salze zu bilden, stärker ausgebildet als der basische Charakter. Aus diesem Grunde wird es auch vielfach als Zinnsäure bezeichnet. Es gibt von dieser Säure mehrere Zustände, die ineinander übergeführt werden können.

Die eine Modifikation wird durch Fällen von Stannihalogenid mit Hydroxylion erhalten; sie ist in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und in Alkalien löslich; durch Weinsäure wird die Fällung verhindert.

Eine andere Modifikation, Metazinnsäure, entsteht durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Zinn. Diese ist in Alkalien löslich, in Säuren nicht. Konzentrierte Salzsäure bildet damit das Chlorid, das sich nicht in der überstehenden Säure, wohl aber in Wasser löst. In Weinsäure ist diese Modifikation nicht löslich.

c) Feste Zinnverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda in der Reduktionsflamme weiße, duktile Metallkörner und einen weißen Beschlag. Zusatz von KCN, zur Verhinderung der Zinnoxydbildung ist hier zu empfehlen.

Die Reduktionsmethode nach Hempel[87]) mittels metallischen Natriums führt hier schnell zum Ziel.

Auf mikrochemischem Wege[88]) läßt Zinn sich nachweisen durch:

a) Fällung mit Goldchlorid. Grenze 0,07 μg Zinn;

b) Fällung mit Mercurichlorid. Grenze 0,07 μg Zinn;

c) Fällung als Stannooxalat, SnC_2O_4. Grenze 0,1 μg Zinn.

Stannichlorid kann als Cäsiumchlorostannat, Cs_2SnCl_6, gefällt werden. Grenze 0,45 μg Zinn.

Verbindungen.

A. Stannoverbindungen.

Halogenverbindungen. Diese Verbindungen lassen sich im allgemeinen nach ganz analogen Methoden darstellen.

Stannofluorid, Zinnfluorür, SnF_2, bildet sich beim Auflösen des Metalls oder des Oxyduls in Fluorwasserstoffsäure. Es bildet nach Marignac[164]) und Frémy[165]) weiße, monokline Prismen, die sich an der Luft unverändert erhalten. In Wasser lösen sie sich, wohl infolge der geringen Dissoziation, zu einer klaren Lösung.

Komplexsalze. Wird das Salz in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, bzw. in sauren Lösungen der Alkalifluoride aufgelöst, so enstehen komplexe Verbindungen[166]), welchen die komplexen Säuren wie $HSnFl_3$, H_2SnFl_4 zugrunde liegen. Nähere Untersuchungen hierüber liegen bisher nicht vor.

Die Säure H_2SnFl_4 entsteht nach Frémy[167]) durch Auflösen von Zinnhydroxydul in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure.

Stannochlorid, Zinnchlorür, Zinnbutter, $SnCl_2$, entsteht als weiße durchscheinende Masse beim Erwärmen von Zinn in Chlorwasserstoffgas, auch wenn man Chlor über erwärmtes Zinn leitet. Ebenfalls bildet es sich bei der Destillation eines Gemisches von HgCl bzw. von $HgCl_2$ mit metallischem Zinn oder Zinnamalgam. Das Hydrat $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ im Chlorwasserstoffstrom bis zur Rotglut erhitzt, liefert gleichfalls das wasserfreie Salz. Das siedende Salz eignet sich gut zur Erzielung konstanter Temperaturen (H. Biltz und Victor Meyer[168])). Der Schmelzpunkt liegt bei 250⁰, der Siedepunkt

liegt nach den genannten Autoren (bei Atmosphärendruck) bei 606°, nach Mac Crae[168a]) bei 603° (Druck nicht angegeben!).

Nach H. Biltz und Victor Meyer ist die Dampfdichte:

Temperatur	639°	678	699	759,6	790,2	1113
Dampfdichte	8,55	8,57	8,49	8,26	7,7	7,08.

Berechnet für $SnCl_2$: 6,53, Luft = 1.

Demnach existieren assoziierte Molekeln, wie Sn_2Cl_4, im Gaszustand nur zu geringem Betrage. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein infolge der Einwirkung der Gefäßwände. Von Castoro[169]) ist das Molekulargewicht des Zinnchlorürs bestimmt worden durch Ermittlung des Gefrierpunkts seiner Lösung in Urethan, dessen K = 49,6 (Eykman[170])). In dieser Weise fand er Zahlen für das Molekulargewicht, die zwischen 185,8 und 182,9 schwankten, während die Formel $SnCl_2$ 190 erfordert.

Das geschmolzene Salz gibt bei der Elektrolyse nicht die vom Faradayschen Gesetz erforderte Stromausbeute. Helfenstein[171]) hat die hier herrschenden Verhältnisse näher untersucht und die Verluste an Metall auf einen sich bildenden Reststrom, auf Löslichkeit und Nebelbildung des Metalls im Elektrolyten sowie auf Diffusion von Metalldampf aus der Schmelze zurückgeführt. Im günstigsten Falle erhielt er beim SnO_2 98,47 Proz. des theoretischen Wertes an Metall. Wenn Helfenstein am Schluß seiner Arbeit sagt: „. . . . erfolgt die Elektrolyse der geschmolzenen Salze quantitativ nach dem Faradayschen Gesetze und ist unabhängig von Stromstärke, Zeitdauer des Versuchs und Temperatur", so scheint mir dieses für das $SnCl_2$ doch nicht ausreichend erwiesen zu sein.

Von Richard Lorenz und Helfenstein[171a]) wurde nachgewiesen, daß geschmolzenes Zinnchlorür imstande ist, metallisches Zinn aufzulösen. Dabei findet Diffusion des gelösten Metalls in die Schmelze statt. Folgende Tabellen geben uns einen Eindruck über die Mengen, um welche es sich hier handelt, sowie über den Einfluß der Temperatur auf die Erscheinung:

Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm eines Zinnregulus
400	30	0,0027
600	30	0,0110
629 (Siedepunkt)	30	0,0219
Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Zeit.		
600	30	0,0110
600	60	0,0203

Löslichkeit.

	Temperatur	Zeit	Verlust
30 $SnCl_2$	629	30 Minuten	0,0610
30 $SnCl_2$	629		

Zinnchlorür löst sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit; ist das Salz, wie es meistens der Fall ist, etwas oxydiert, so ist die Lösung trüb. Youngs[172]) Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zinn-

chlorür und Salzsäure haben ergeben, daß der Zusatz von Zinnchlorür bei 25° bezw. 0° die Leitfähigkeit von verdünnten Salzsäurelösungen (0,25—0,5 n) vergrößert; sind die Säurelösungen konzentriert (1—4 n), so wird dieselbe um 3,6—4,7 Proz. für ein Äquivalent des hinzugefügten Salzes pro Liter herabgesetzt. In diesen Lösungen ist die absolute Abnahme der Leitfähigkeit ungefähr proportional der Konzentration der Ionen der Salzsäure und derjenigen des zugesetzten Zinnchlorürs. Es scheint demnach in den konzentrierteren Lösungen hauptsächlich die komplexe Säure $HSnCl_3$ gebildet zu werden. Der Zuwachs der Leitfähigkeit in den verdünnten Lösungen könnte durch Annahme von Hydrolyse erklärt werden.

Ersetzt man die Salzsäure zum Teil durch Chlorkalium, so ist die absolute, durch Zinnchlorür verursachte Abnahme der Leitfähigkeit stets kleiner. Bei größeren Mengen Chlorkalium war die prozentische Abnahme größer.

Es läßt sich nicht im allgemeinen sagen, daß die Löslichkeit des $SnCl_2$ in Wasser in Gegenwart von HCl zunimmt[173]). Anfangs fällt Salzsäure das $SnCl_2$ aus seiner wäßrigen Lösung, und zwar derart, daß ein Äquivalent der Säure gerade ein Äquivalent des Salzes abscheidet. Bei größerem Zusatz an Säure ändert sich indes dieses Verhalten. Die nebenstehende Kurvenskizze Fig. 15 illustriert dieses. Nachstehende Tabelle enthält (in Milliäquivalenten) die Menge des $SnCl_2$, die in 10 ccm der gesättigten Lösung bei veränderlichen Mengen an HCl in Lösung sind (Temperatur?).

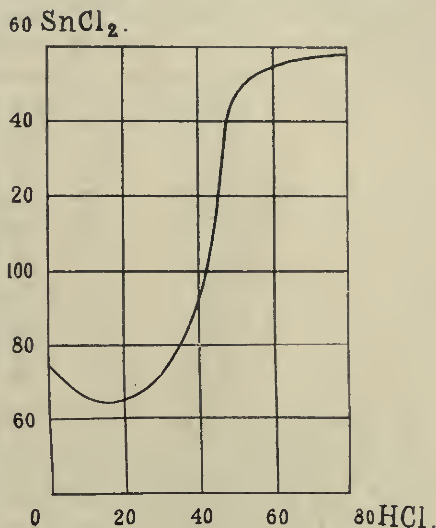


Fig. 15.

$SnCl_2$	HCl	Summe der Äquivalente	Dichte	Wasser (in Gramm)
74,0	—	74,0	1,532	8,33
66,7	6,6	73,3	1,489	8,35
63,75	13,54	77,29	1,471	8,19
68,4	24,8	93,2	1,524	7,87
81,2	34,9	116,1	1,625	7,30
94,2	40,0	134,2	1,724	6,88
117,6	44,0	161,6	1,883	6,11
147,6	49,4	197,0	2,114	5,38
156,4	66,0	222,4	2,190	4,71
157,0	78,0	235,0	2,199	4,309

Kahlenberg und Lincoln[174]) haben bei ihren Untersuchungen über die dissoziierende Wirkung verschiedener Lösungsmittel die elektrische Leitfähigkeit des $SnCl_2$ in Aceton und Äthylacetat untersucht. In nachstehender Tabelle bedeutet v die Zahl der Liter, in welchen ein Mol gelöst ist, Λ die molekulare Leitfähigkeit (die eigene Leitfähigkeit des Lösungsmittels ist nicht in Abzug gebracht worden), die Temperatur war 25° C.

In Aceton		In Äthylacetat	
v	Λ	v	Λ
37,78	8,77	68,05	0,042
75,56	8,09		
113,33	6,87		

Bemerkenswert ist hier, daß beim Aceton die Werte von Λ abnehmen bei Zunahme von v.

Das Leitvermögen des geschmolzenen Zinnchlorürs wurde von Graetz[175]) bestimmt. Die nachstehende Tabelle enthält seine Versuchsergebnisse (k ist das Leitvermögen in Siemens-Einheiten auf Hg = 1 bezogen.

Temperatur	$k \times 10^8$	Temperatur	$k \times 10^8$
350	10320	240	5500
340	10270	230	3950
330	10150	220	1825
320	10000	210	625
310	9820	200	360
300	9600	190	60
290	9320	180	35
280	8950	170	22,5
270	8370	160	12,5
260	7600	150	7,5
250*)	6650	140	6,0

*) Schmelzpunkt.

Die Bildungswärme des Chlorürs aus den Elementen ist auf direktem Wege von Julius Thomsen[176]) zu 81140 g-Cal bestimmt worden.

Die Lösungswärme ($SnCl_2 \cdot 300\, H_2O$) ist 350 g-Cal.

Wird eine wäßrige oder schwach chlorwasserstoffsaure Lösung von Zinnchlorür durch metallisches Zink gefällt, so entwickeln sich dabei 31700 g-Cal. Die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Zinnchlorürs entwickelt 76030 g-Cal.

Die spez. Wärme des geschmolzenen Chlorürs ist nach Regnault[176a]) zwischen 20^0 und 99^0 0,1016.

Hydrate des Zinnchlorürs. In der Literatur werden die Hydrate $SnCl_2 \cdot 4H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und $SnCl_2 \cdot H_2O$ beschrieben. Scheurer-Kestner[177]) will das Salz mit 4 Molekeln Kristallwasser erhalten haben, während es Gerlach[178]) nicht gelang, nach dem angegebenen Verfahren ein solches darzustellen. Das Salz $SnCl_2 \cdot H_2O$ soll entstehen[179]), wenn HCl auf das Bihydrat einwirkt. Eine neue Untersuchung über das Tetrahydrat und Monohydrat wäre jedenfalls erwünscht. Das Bihydrat (Zinnsalz) entsteht beim Auflösen anhydrischen Salzes in Wasser oder durch Kristallisation einer Lösung von Zinn bzw. von Zinnhydroxyd in Salzsäure. Es bildet monokline Säulen oder auch Oktaeder und ist in Wasser leicht löslich. Genaue Löslichkeitsbestimmungen liegen meines Wissens nicht vor. Engel[180]) gibt an, daß bei 0^0 100 g H_2O, 83,9 g $SnCl_2$ auflösen. Nach Michel und Krafft[181]) lösen sich bei 15^0 269,8 g $SnCl_2$ in 100 g H_2O. Das spez. Gewicht wird zu 2,71 bei $15{,}5^0$ angegeben, doch ist diese Zahl mit Vorsicht anzunehmen, da die Untersuchungen von Retgers[182]) gezeigt haben, daß die meisten derartigen Bestimmungen mit großen Fehlern behaftet sind. Beim Erwärmen schmilzt das Salz nach Penny[183]) bei $40{,}5^0$ C, beim weiteren Erhitzen verliert es HCl und H_2O.

Das spez. Gewicht der wäßrigen Lösungen ist von Gerlach[184]) bestimmt worden und in nachstehender Tabelle wiedergegeben; die Zahlen geben das spez. Gewicht bei 15° C an, bezogen auf Wasser von 15° C.

Spezifisches Gewicht $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ wäßriger $SnCl_2$-Lösungen.

Spez. Gewicht	In 100 Gew.-Teilen der Lösung	
	Gew.-Teile $SnCl_2$	Gew.-Teile $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
1,0331	4,198	5
1,0684	8,397	10
1,1050	12,595	15
1,1442	16,794	20
1,1855	20,992	25
1,2300	25,190	30
1,2779	29,389	35
1,3298	33,587	40
1,3850	37,786	45
1,4451	41,984	50
1,5106	46,183	55
1,5823	50,381	60
1,6598	54,579	65
1,7452	58,778	70
1,8399	62,976	75
1,9455	67,175	80

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Löslichkeit anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln hat v. Laszinsky[185]) auch die Löslichkeit des $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in Äthyläther bzw. in Äthylalkohol bestimmt. In nachstehender Tabelle ist unter t die Temperatur in Graden Celsius, unter α die von 100 Gew.-Teilen des Lösungsmittels aufgenommene Salzmenge anzusehen.

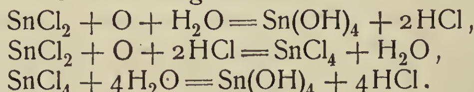
Äthyläther		Äthylacetat	
t	α	t	α
0	11,41	−2	31,20
16	11,38	+22	35,53
35,5	11,38	82	73,44

Nach Naumann[186]) enthält die bei 18° gesättigte Lösung von bei 100° getrocknetem Stannochlorid 55,6 g des Salzes in 100 g Aceton.

Das Zinnsalz ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Stickoxyd sowie Salpetersäure werden unter gewissen Bedingungen zu Hydroxylamin reduziert[187]).

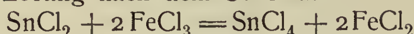
In alkalischer Lösung ist das Stannochlorid ein besonders kräftiges Reduktionsmittel, ε_h = ca. —0,55 Volt, wie sich aus den Potentialmessungen von Bancroft[186a]) (die nicht ganz sicher sind), Neumann[186b]) und Ihle[186c]) ergibt. In der Färberei wird das Zinnsalz als Beizmittel und als Reduktionsmittel von Indigo, Eisenoxyd und Kupferoxyd benutzt, in der Technik zur Reduktion organischer Verbindungen. Mitunter wird käufliches Zinnsalz durch Zinksulfat, Bittersalz, Glaubersalz, auch wohl durch Natrium-, Ammonium- oder Zinkchlorid gefälscht. Als Verunreinigung findet man häufig Eisenchlorür sowie Bleichlorid. Es wird im großen dargestellt durch Erwärmen von konzentrierter Salzsäure mit überschüssigen Drehspänen und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation. Die Oxydationsgeschwindigkeit vermochte S. W. Young[188]) zu bestimmen, doch gelang es ihm nicht, einen regelmäßigen Verlauf der Reaktion zu erzielen. Es stellte sich dabei

heraus, daß die Reaktion sehr empfindlich ist gegen Kontaktwirkungen. So wirken Kautschuk, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Eisen- und Kupfersalze sowie Alkohol als positive Katalysatoren, dagegen Mangan- und Chromsalze, Tabaksrauch, Benzin, Morphium, Nikotin, Mannit, Anilin und Cyankalium als negative Katalysatoren[189]). Zur Feststellung des Reaktionsverlaufs bei der Oxydation führte Young Leitfähigkeitsmessungen an frisch oxydierten $SnCl_2$-Lösungen aus, wobei sich ergab, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit zunimmt. Young schließt daraus, daß es sich in erster Linie um die Bildung von $SnCl_4$ handelt, welches dann durch Hydrolyse Salzsäure liefert. Die Reaktion könnte demnach durch folgendes Schema vorgestellt werden:



$$SnCl_2 + O + H_2O = Sn(OH)_4 + 2\,HCl\,,$$
$$SnCl_2 + O + 2\,HCl = SnCl_4 + H_2O\,,$$
$$SnCl_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,HCl\,.$$

Die Reaktionskinetik des $SnCl_2$ mit $FeCl_3$ ist insofern bemerkenswert, als sich bei ihrer Untersuchung durch A. A. Noyes[190]) herausstellte, daß man es hier mit einer trimolekularen Reaktion zu tun hat und daß die Umsetzung in neutraler Lösung nach dem Schema:



$$SnCl_2 + 2\,FeCl_3 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2$$

vor sich geht. Verläuft der Vorgang in saurer Lösung, so gestalten sich die Verhältnisse ganz anders, indem bisher nicht erklärte Abweichungen vom Reaktionsverlauf dritter Ordnung eintreten.

Das Ammoniakat, $SnCl_2 \cdot NH_3$, bildet sich nach Persoz[194]) beim Erwärmen von $SnCl_2$ in trocknem NH_3. Berzelius gab an, daß bei Übersättigung einer $SnCl_2$-Lösung bis zur Wiederauflösung des Stannohydroxyds und Abdampfen im Vakuum sich Kristalle dieser Verbindung bilden.

Komplexe Salze. Die komplexe Säure $HSnCl_3 \cdot 3\,H_2O$ hat Engel[191]) dargestellt, indem er bei 0° einen Strom trocknen Chlorwasserstoffs auf Kristalle von $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ leitete. Diese zerfließen dann teilweise und sollen Kristalle von der Formel $SnCl_2 + H_2O$ bilden, während gleichzeitig eine Flüssigkeit entsteht, welche die Zusammensetzung $HSnCl_3 + 3\,H_2O$ besitzt. Diese Flüssigkeit ist nicht, wie Ditte meint, eine einfache Lösung von Zinnchlorür in HCl, sondern die komplexe Säure. Die Säure schmilzt bei etwa — 27° C.

Die Alkalisalze der Säuren $HSnCl_3$ bzw. H_2SnCl_4, die in Lösung alle beständiger sind als das Zinnchlorür, bilden sich, wenn man das Gemisch der gelösten Komponenten kristallisieren läßt.

Remsen und Richardson[192]) haben in neuerer Zeit die Alkalisalze der obengenannten komplexen Säure näher untersucht; es lagen bereits verschiedene ältere Beobachtungen von Poggiale, Graham, Mitscherlich, Apjohn, Rammelsberg und Marignac vor, die sich indes teilweise widersprechen.

Das Monokaliumchlorostannit, $KSnCl_3 \cdot H_2O$, entsteht, wenn Chlorkalium zu überschüssiger Zinnchlorürlösung gesetzt wird. Das Salz verliert sein Kristallwasser bei etwa 100° vollständig. Von Wasser wird das Salz zersetzt. Beim Auflösen des Salzes in heißer Salzsäure oder heißer Chlorkaliumlösung bildet sich beim Abkühlen $K_2SnCl_4 \cdot 2\,H_2O$. Dieses Salz bildet orthorhombische Kristalle, die sich an der Luft vollständig unverändert erhalten lassen. Bei 100° verliert es, ohne Zersetzung, sein Kristallwasser.

Löst man das Dikaliumchlorostannit, $K_2SnCl_4 \cdot 2\,H_2O$, in heißer Salzsäure und kühlt die Lösung schnell ab, so entsteht ein Salz von der Formel

$K_2SnCl_4 \cdot H_2O$. Aus den Angaben Richardsons zu schließen, liegt ein Umwandlungspunkt vor, doch ist dieser nicht näher untersucht worden. Bei 100° entweicht das Kristallwasser vollständig. Die Darstellung anderer Kaliumsalze gelang nicht.

Monoammoniumchlorostannit, $(NH_4)_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$, war bereits von Rammelsberg hergestellt worden. Er glaubte, daß das Salz nur 1 Molekül Kristallwasser enthielt.

Natrium- und Lithiumchlorid geben keine analogen Salze.

Das Bariumsalz, $BaSnCl_4 \cdot 4H_2O$, erhält man nach Marignac[193]) durch Vermischen der Lösungen der beiden Chloride.

Die Angaben über die Zinnoxychlorüre, die in der Literatur vorliegen[195]), sind ziemlich unsicher.

Stannobromid, Zinnbromür, $SnBr_2$, läßt sich am bequemsten darstellen, indem man geschmolzenes Zinn bis etwa 200° abkühlen läßt, das spröde Metall im Mörser pulvert und es sodann in konzentrierter Bromwasserstoffsäure auflöst (Freyer und Victor Meyer[196])). Es bildet eine kristallinische, schwach gelbgefärbte Masse und schmilzt bei 215,5°. Siedepunkt (760 mm) 619° C. Dichte (bei 17°) 5,1. Durch Wasser wird es teilweise zersetzt unter Abscheidung eines weißen Oxybromids. Die Verhältnisse sind hier bisher nicht eingehend studiert worden.

Die Bildungswärme aus den Elementen $Sn + Br_2$ (flüss.) $= SnBr_2$ (fest) ist 61500 g-Cal. $Sn + Br_2$ (gasf.) $= SnBr_2$ (fest) $= 68900$ g-Cal. Die Lösungswärme ist -1600 g-Cal, aber es findet bald Zersetzung statt (Berthelot[196a])).

Auch ein Hydrat des $SnBr_2$ scheint sich bilden zu können, und zwar wenn man Zinn in warmer überschüssiger konzentrierter Bromwasserstoffsäure auflöst. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln eines wasserhaltigen Zinnbromürs ab.

Ob diesem die Formel $SnBr_2 \cdot 2H_2O$ oder $SnBr_2 \cdot H_2O$ zukommt, läßt sich aus den Versuchen von Raýmann und Preis[197]) nicht endgültig entscheiden, obwohl die von ihnen gefundenen Zahlen besser mit der Formel $SnBr_2 \cdot H_2O$ als mit $SnBr_2 \cdot 2H_2O$ übereinstimmen.

Komplexe Salze. Raýmann und Preis[197]) stellten durch Vermischen der Lösungen von $SnBr_2$ und NH_4Br das Ammoniumsalz der Säure H_2SnBr_4 dar, dem die Formel $(NH_4)_2SnBr_4 \cdot H_2O$ zukommt. Es kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln. Remsen und Richardson[198]) legen diesem Salz die Formel $(NH_4)_2SnBr_4 \cdot 2H_2O$ bei. Aus einer gemischten Lösung von $SnBr_2$ und NH_4Cl in äquimolekularem Verhältnis scheiden sich in der Kälte porzellanartige, prismatische Kristalle aus, die sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung lösen. Die Formel soll $(NH_4)_2SnBr_2Cl_2 \cdot H_2O$ sein, während Remsen und Richardson es für ein Bihydrat halten. Diese Forscher haben das Monokaliumbromostannit, $KSnBr_3 \cdot H_2O$, hergestellt durch Vermischen der Lösungen der Komponenten. Es gleicht in seinem Verhalten dem Chlorostannit vollkommen. Das nämliche gilt für $K_2SnBr_4 \cdot 2H_2O$ sowie für $NH_4SnBr_3 \cdot H_2O$.

Stannojodid, Zinnjodür, SnJ_2, entsteht, wenn man $SnCl_2$ in eine wäßrige Jodkaliumlösung bringt[199]), oder bei der Behandlung von Zinn mit Jodwasserstoffsäure[199a]).

Das Salz kristallisiert in orangeroten Oktaedern, die man sowohl durch Schmelzen des Salzes als durch Verdampfen der Schwefelkohlenstofflösung gewinnen kann. Der Schmelzpunkt ist 246°, der Siedepunkt 295°.

Aus neueren Untersuchungen von S. W. Young und Adams[200]), die aber nicht abgeschlossen sind, scheint hervorzugehen, daß die Umsetzung zwischen Jod und $SnCl_2$ keine einfache ist, sondern daß je nach den herrschenden Konzentrationsverhältnissen folgende Umsetzungen stattfinden können:



$$2\,SnCl_2 + 4\,J = SnCl_4 + SnJ_4$$

und bei Überschuß von $SnCl_2$:



$$SnJ_4 + 2\,SnCl_2 = 2\,SnJ_2 + SnCl_4\,.$$

Diese Reaktion scheint indes nicht vollständig zu verlaufen, es tritt ein Gleichgewicht ein, welches aber noch nicht eingehender untersucht wurde. Die Beobachtungen von Dünhaupt[201]) machen eine Dimorphie des SnJ_2 wahrscheinlich; näheres ist hierüber indessen nicht bekannt.

S. W. Young[202]) hat die Löslichkeitsverhältnisse des SnJ_2 in reinem Wasser näher untersucht.

Von den beiden Versuchsreihen, die er ausgeführt hat, sei hier nur eine mitgeteilt, da die andere, wohl infolge noch nicht erreichter Sättigung, zu niedrige Zahlenwerte liefert.

Temperatur	Gew.-Teile SnJ_2 in 100 Gew.-Teilen der Lösung	Temperatur	Gew.-Teile SnJ_2 in 100 Gew.-Teilen der Lösung
19,8⁰	0,96	67,5⁰	2,34
29,6⁰	1,11	77,6⁰	2,75
39,4⁰	1,38	87,4⁰	3,24
49,5⁰	1,72	97,3⁰	3,70
59,7⁰	2,03		

Die Löslichkeit des SnJ_2 in wäßrigen Jodwasserstofflösungen verschiedener Konzentration (berechnet auf 100 Gew.-Teile des Lösungsmittels), die gleichfalls von Young bestimmt wurde, findet man in der nachstehenden Tabelle.

Prozente HJ	0	5,83	9,60	15,20	20,44	24,80	30,40	36,82
Temperatur								
20⁰	0,98	0,20	0,23	0,60	1,81	4,20	10,86	25,31
30⁰	1,16	0,23	0,23	0,64	1,81	4,06	10,28	23,46
40⁰	1,40	0,33	0,28	0,71	1,90	4,12	10,06	23,15
50⁰	1,69	0,46	0,38	0,82	2,12	4,34	10,35	23,76
60⁰	2,07	0,66	0,55	1,11	2,51	4,78	11,03	24,64
70⁰	2,48	0,91	0,81	1,37	2,92	5,43	11,97	25,72
80⁰	2,95	1,23	1,13	1,83	3,70	6,38	13,30	27,23
90⁰	3,46	1,65	1,52	2,40	4,58	7,82	15,52	29,84
100⁰	4,03	2,23	2,04	3,63	5,82	9,60	—	34,05

Das Minimum zwischen 6—10 Proz. HJ erklärt Young durch die Bildung einer Zinnjodwasserstoffsäure (Jodozinnsäure), $HSnJ_3$, die weiter unten besprochen wird.

Über die elektrische Leitfähigkeit ätherischer Zinnjodürlösungen liegen Beobachtungen von Cattaneo[203]) (bei 25⁰ C) vor; sie soll bei gewisser Konzentration einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Genau ließ dieser sich indes nicht feststellen, so daß Wiederholung des Versuchs erwünscht ist.

Hydrate. Nur ein Hydrat ist in der Literatur beschrieben und zwar das Dihydrat $SnJ_2 \cdot 2\,H_2O$. Ich finde jedoch weder bei Boullay[204]) noch bei Henry[205]) dieses Salz erwähnt, obwohl in der Literatur auf die Arbeiten dieser Autoren hingewiesen wird.

Das Ammoniakat, $SnJ_2 \cdot 2NH_3$, entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf SnJ_2 (Rammelsberg[353])).

Komplexe Salze. S. W. Young hat bei seinen Versuchen über die Löslichkeit des SnJ_2 in jodwasserstoffhaltigem Wasser die Verbindung $HSnJ_3$ hergestellt. Durch die Bildung dieser Säure lassen sich manche von Youngs Versuchsergebnisse erklären, doch die Erscheinungen sind ziemlich verwickelt, so daß sie noch eingehenden Studiums bedürfen. Die genannte Säure läßt sich darstellen, indem man eine gesättigte Lösung von SnJ_2 in 25 proz. Jodwasserstoffsäure auflöst und diese Lösung in Eiswasser kühlt. Es bilden sich dann hellgelbe Nadeln, die (annähernd) die Zusammensetzung $HSnJ_3$ haben.

Das Natriumsalz, $NaSnJ_3 \cdot 3H_2O$, entsteht durch Auflösen von NaJ in konzentriertem wäßrigen Zinnchlorür als leicht gelbliche Kristalle.

Das Kaliumsalz, $KSnJ_3 \cdot 3H_2O$, ist in Alkohol löslich und zersetzt sich bei 140—150° unter Abgabe von Jodwasserstoff. In analoger Weise entsteht $NH_4SnJ_3 \cdot 3H_2O$ sowie $(SrSnJ_3)_2$, das leicht löslich ist und $Ba(SnJ_3)_2$.

Zinnchlorojodür, SnClJ, wird nach Henry[305]) erhalten, wenn man Zinnchlorürlösung mit Jod behandelt und das auskristallisierte Zinnjodür und Jodid entfernt. Die Individualität ist aber fraglich.

Sauerstoffverbindungen.

Über die Geschichte vgl. man Kopps Geschichte der Chemie **4**, 129, 1847.

Stannooxyd, Zinnoxydul, SnO. Von den vielen Methoden, die zur Darstellung in der Literatur beschrieben sind[256]), ist die von Sandall[267]) wohl die empfehlenswerteste: Zinnchlorür wird mit einem geringen Überschuß von kohlensaurem Natron zusammengerieben und die flüssig gewordene Mischung in einer Abdampfschale auf dem Sandbade unter Umrühren erhitzt, bis sie ganz schwarz geworden ist. Sodann wird mit siedendem Wasser gewaschen, filtriert und auf dem Sandbade in gelinder Wärme getrocknet.

Das Oxydul ist schön blauschwarz oder schieferfarbig. Es löst sich leicht in Salzsäure, und an der Luft bis zur dunklen Rotglut erhitzt, fängt es Feuer und verbrennt zu SnO_2. Das in dieser Weise hergestellte Oxydul ist amorph.

Kristallisiert kann man es nach Varenne erhalten durch Fällen einer $SnCl_2$-Lösung mit Cyankalium; erst setzt es sich amorph zu Boden, wird indes nach einigen Tagen kristallinisch und besteht aus mikroskopischen Würfeln und Oktaedern. Je nach den Verhältnissen, unter welchen es sich gebildet hat, ist seine Farbe eine andere. Ob den verschiedenen spezifischen Gewichten 5,95—6,6 bei 0°, wie sie Ditte fand, eine Bedeutung zukommt, oder ob dabei Einschlüsse mitspielen, muß dahingestellt bleiben

Roth beschreibt eine rote Modifikation des Zinnoxyduls, die dargestellt wird durch Behandlung des weißen Oxydulhydrats mit einer Lösung von SnO in Essigsäure (1,06 spez. Gewicht) bei etwa 56° C. Es bilden sich dann schwere, rote Kristallkörner, die sich durch Schlämmen von dem unveränderten Oxydulhydrat befreien lassen. Im Sonnenlicht schwärzen die Kristalle sich sehr rasch. In welcher Beziehung diese „Modifikation" zum schwarzen Oxydul steht, ist bisher nicht festgestellt worden.

Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul. Eine Verbindung $Sn(OH)_2$ ist nicht bekannt. Wird $SnCl_2$-Lösung mit K_2CO_3, Na_2CO_3 behandelt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2SnO \cdot H_2O$ hat (Schaffner[208])). Die Temperatur soll dabei 80° nicht überschreiten, da bei

höherer Temperatur die Umwandlung in SnO schnell vor sich geht. Spuren von Alkali scheinen dabei als positive Katalysatoren wirksam zu sein. Die Studien von Hantzsch[208a]) führten ihn zu dem Schlusse, daß Zinnoxydulhydrat einen nicht unbeträchtlich sauern Charakter hat. Leitfähigkeits- und Verseifungsversuche in Alkali zeigten, daß tatsächlich Salzbildung in erheblicher Menge erfolgt. Er vermutete die Existenz eines Mononatriumsalzes, SnO_2HNa, in den alkalischen Lösungen und die eingehenden Versuche von Heinrich Goldschmidt und Eckardt[208b]) haben dies bestätigt. Während der Untersuchung wurde häufig beobachtet, daß das weiße Zinnhydroxydul in den dunklen Stoff, der der Literatur nach Zinnoxydul sein soll, freiwillig übergeht. Das Hydroxydul scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur in nicht stabilem Zustande zu befinden. Ferner stellte sich mittels einer dynamischen Untersuchung heraus, daß das Hydroxydul in alkalischer Lösung wenigstens der Hauptsache nach als Mononatriumsalz, SnO_2HNa, vorhanden ist. Die Löslichkeit des Zinnhydroxyduls in Wasser (25^0) ist 0,0000135 Mol pro Liter. Die Affinitätskonstante des Hydroxyds, betrachtet als einbasische Säure, ist $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ annähernd.

Goldschmidt und Eckardt geben (l. c.) auch eine Methode an zur Herstellung reiner Zinnhydroxydulnatronlösungen. Eine weitere Untersuchung dieser Lösungen nach der dilatometrischen Methode von Koelichen[208c]) ergab, daß Dinatriumsalz in solchen Lösungen nur in verschwindend geringer Menge vorhanden sein kann, wenn die Lösungen verdünnt, der Natriumüberschuß gering ist. Sind größere Mengen Na-Hydroxyd vorhanden, so mußten merkliche Mengen von SnO_2Na_2 in den Zinnlösungen vorhanden sein.

Oxychloride der Stanno-Reihe. Diese Verbindungen bilden sich bei der Hydrolyse des Zinnchlorürs sowie bei der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Zinnhydroxydul. Sie werden von Wasser zersetzt; in der Hitze schlägt sich Zinnoxyd nieder (Ditte[208d])).

Über die Geschichte der Schwefelverbindungen des Zinns macht Kopp in seiner Geschichte der Chemie **4**, 130, einige Angaben.

Stannosulfid, Zinnsulfür, SnS. Nach Ditte[210]) erhält man es durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinnfeile mit Schwefel. Durch Sublimation in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrom läßt es sich reinigen. Es besitzt dann die Form dünner glänzender Rauten mit einem Winkel von nahezu 90^0 und zeigt einen schönen, dem Bleiglanz ähnlichen metallischen Glanz, ist weich und zerreiblich, sein Bruch blätterig und glänzend. Das Pulver färbt ab wie Graphit. Es schmilzt bei Rotglut unter Entwicklung grüner Dämpfe und dehnt sich beim Erstarren im Tiegel so stark aus, daß er dadurch springt. Nach Mourlot[209]) ist das spez. Gewicht (bei 15^0) 5,27. Spez. Wärme 0,08365 ($13-98^0$) (Regnault). Schmelzpunkt $950-1000^0$, Siedepunkt 1090^0 (Guinchant[211])).

Wird SnS unter nicht zu großem Druck zusammengepreßt und sodann längere Zeit auf etwa 265^0 erhitzt, so tritt eine chemische Umsetzung und eine physikalische Änderung ein. Spring[211a]) fand, daß sich die Hälfte etwa in Zinnsulfid und Zinn verwandelt: $2SnS = SnS_2 + Sn$. Das Sulfid subimiert teilweise in Form feiner Kristalle. Das übrig gebliebene Sulfür zeigt schöne, rotbraune Kristalle. Pulverförmiges SnS liefert beim Erhitzen ebenfalls Sulfid + Metall. Chlorwasserstoff greift das Sulfür bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht an. Beim Erhitzen bildet sich H_2S und $SnCl_2$ und, wie gewöhnlich, um so schneller je höher die Temperatur ist. Eine wäßrige Lösung

von Chlorwasserstoff reagiert mit SnS unter Bildung von $SnCl_2$ und H_2S. Ditte[212]) hat gefunden, daß in diesem Fall ein Gleichgewicht eintritt; er hat es indessen nur ganz qualitativ beschrieben, so daß ich von einer eingehenderen Besprechung absehe.

Im Gegensatz zu anderen Metallsulfiden wird SnS im elektrischen Ofen nicht zersetzt, sondern verflüchtigt sich teilweise (Mourlot[209])). Bei sehr hoher Temperatur tritt Dissoziation ein. Mit Metallchloriden setzt es sich um nach dem Schema



$$SnS + MCl_2 = MS + SnCl_2,$$

vorausgesetzt, daß diese bei hohen Temperaturen unzersetzt bleiben.

Stannosulfat, $SnSO_4$, läßt sich nach Basset[216]) darstellen, wenn man Zinn in einem Gemisch von 1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. HNO_3 und 3 Vol. H_2O auflöst. Es kristallisiert in weißen Nadeln, die sich in Wasser leicht auflösen. Bei 19^0 gehen 18,8 g bei 100^0 18,1 g (in 100 g Wasser) in Lösung. Sollte diese, von Marignac[217]) herrührende Angabe richtig sein, so wäre die theoretische Lösungswärme des Salzes nahezu gleich Null.

Stannonitrat, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$. Nach Weber[220]) stellt man dieses Salz her durch Auflösen von Zinnoxydul in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 und zwar unter Abkühlung. Bei -20^0 kristallisieren dann weiße Blättchen aus, denen obige Zusammensetzung zukommt. Das Salz ist leicht zerfließlich. Auf Veleys Anregung hat C. H. H. Walker[221]) die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure wechselnder Konzentration auf metallisches Zinn untersucht, wobei er zu folgenden Schlüssen gelangte: Metallisches Zinn löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Stannonitrat und Stanninitrat. Die relativen Mengen dieser Salze sind eine Funktion der Temperatur und der Säurekonzentration. Die vorhandene Zinnmenge hat nur geringen Einfluß auf die Menge Stannosalz. (Handelt es sich um Gleichgewichte, so dürfte die Menge der Metallphasen gar nicht von Belang sein.)

Arbeitet man mit stark verdünnter Säure, so erzeugt eine Temperaturerhöhung eine geringe Abnahme in der Menge des gebildeten Stannosalzes; ist die Säure konzentrierter, so ist der Einfluß deutlicher, so daß dann eine Temperaturänderung von 10^0 die Menge des gebildeten Stannosalzes auf Null herabbringt. Bei einer Steigerung der Säurekonzentration nimmt, ceteris paribus, die Menge Stannosalz ab. Ferner fand er, daß der weiße bzw. gelblich-weiße Niederschlag, der sich aus ziemlich konzentrierten Lösungen absetzt, ein Hydrat von Stanninitrat ist, das aber keine scharf definierte Zusammensetzung besitzt.

B. Stanniverbindungen.

Zinntetramethyl, $Sn(CH_3)_4$, ist von Ghira[373]) optisch untersucht worden[374]) und zwar zur Bestimmung der Atomrefraktion des Zinns (vgl. S. 562).

Bei diesen Untersuchungen fand er für:

$d_4^{25,5} = 1,29136$; $n_D = 1,52009$; $n_{H_\alpha} = 1,51749$; $n_{H_\beta} = 1,52638$; $n_{H_\gamma} = 1,53141$.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege (anscheinend in Benzol) ergaben:

Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. (gef.)	Mol.-Gew. (berechnet)
3,9519	1,15	171,99	179
1,5947	0,43	168,99	

Zinntetraäthyl, $Sn(C_2H_5)_4$, ist von Gladstone[375]) und später von Ghira[376]) untersucht worden zur Ermittelung der Atomrefraktion des Zinns. Nebenbei ergab eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung	Mol.-Gew. (gef.)	Mol.-Gew. (berechnet)
3,5414	0,73	237	235
2,3781	0,50	233	

Ferner wurden von Ghira folgende Werte bestimmt:

$d_4^{19,1} = 1{,}18484$; $n_{H_\alpha} = 1{,}46665$; $n_D = 1{,}46835$; $n_{H_\beta} = 1{,}47895$; $n_{H_\gamma} = 1{,}48564$.

Gladstone gibt folgende Werte:

$d_4^{16,5} = 1{,}4089$; $n_A = 1{,}5065$; $n_D = 1{,}5143$; $n_H = 1{,}5403$.

Woher die großen Unterschiede kommen, läßt sich ohne weiteres nicht sagen; Wiederholung der betreffenden Versuche scheint demnach erwünscht.

Die Dampfdichte (auf Luft bezogen) des von Ghira benutzten Präparates, welches bei 760,8 mm bei 179° siedete, wurde 8,43 gefunden, während sich für $Sn(C_2H_5)_4$ 8,1 berechnet.

Zinnalkylsalze. Zinn verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; so mit $C_2H_5JZnSn(C_2H_5)_2J_2$. Behandelt man Zinnatriumlegierungen mit Alkyljodiden, so entstehen Zinnalkyljodide wie $Sn(C_2H_5)J$ und bei Legierungen, welche reich an Natrium sind, freie Zinnalkyle, wie z. B. $Sn(C_2H_5)_4$.

Kristallographische Untersuchungen über diese Organozinnverbindungen hat Hiortdahl[369]) angestellt.

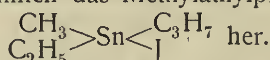
Während im allgemeinen betreffs der in diese Gruppe gehörigen Zinnverbindungen auf die Handbücher der organischen Chemie verwiesen werden muß, wollen wir hier diejenigen Verbindungen, über welche nähere physikochemische Daten bekannt geworden sind, besprechen[369a]).

Das von Pfeiffer und Lehnardt dargestellte **Monomethylzinnbromid**, CH_3SnBr_3, wurde von Shukoff[369b]) auf sein Leitvermögen untersucht, wobei folgendes Resultat erhalten wurde: (25°)

v	10	20	40	80	160	320	640
Λ	233	252	265	272	281	285	289.

Die Messungen ergaben, daß es weitgehend hydrolytisch gespalten ist, was man auch aus der stark sauren Reaktion der Lösungen entnehmen kann. Die zugrunde liegende Base ist also wie $(CH_3)_3SnOH$ (s. u.) nur schwach.

Das **Trimethylzinnjodid** sei hier genannt, weil es bei den Untersuchungen von Pope und Peachey[369c]) das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Verbindungen bildete, in denen das vierwertige Zinn asymmetrisch vorkommt. Sie stellten nämlich das Methyläthylpropylzinnjodid:



her.

Zinntrimethylhydroxyd, $(CH_3)_3SnOH$, gehört nach Bredig[370]) zu den sehr schwachen Elektrolyten. Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben folgende Zahlenwerte (Temperatur 25°, v = Verdünnung des Molekulargewichts in Litern, Λ ist die Äquivalentleitfähigkeit, K die Affinitätskonstante[371])):

v	16	32	64	128	256
Λ	0,4	0,5	0,7	0,9	1,5
$k \cdot 10^8$	22	18	14	14	17.

Im Mittel $100\,k = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$.

Das Zinntrimethylhydroxyd ist somit stärker als Anilin ($4{,}9 \cdot 10^{-10}$)[372]).

Die **Zinndiäthylsalze** und deren Additionsprodukte sind in letzter Zeit von Werner und seinen Schülern[377]) untersucht worden. Dabei ergab sich in erster Linie, daß das von Cahours angegebene Verfahren zur Darstellung der Zinndiäthylsalze durch gewisse Abänderungen zweckmäßiger wird.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Zinndiäthyljodids (in Äther) ergab 450, während die Formel $SnJ_2(C_2H_5)_2 \cdot 430$ erfordert, wonach der Verbindung die einfache Formel zukommt.

Wird das Jodid in wäßrigem Alkohol aufgelöst und mit Ammoniak behandelt, so fällt das Oxyd als weißer amorpher Niederschlag aus. Löst man diesen in verdünnter Schwefelsäure, so entsteht das Sulfat. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode ergab folgende Resultate:

Menge des Wassers	Menge der gelösten Substanz	Gefrierpunkts-erniedrigung	Mol.-Gew.
24,988	0,1037	0,0425	185
24,988	0,2118	0,0840	191
22,701	0,090	0,040	187

Die Formel $Sn{(C_2H_5)_2 \atop SO_4}$ gibt 273, also $\frac{1}{2}\left(Sn{(C_2H_5)_2 \atop SO_4}\right)$ 136,5.

Das Sulfat ist somit in wäßriger Lösung zu einem großen Teile in die Ionen $Sn(C_2H_5)_2^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' dissoziiert oder vielleicht in Base und Säure hydrolysiert, was bei der schwachen Ionenbildung der anderen Alkylverbindungen wahrscheinlicher ist. Das nämliche Ergebnis lieferten beim Jodid und Chlorid Leitfähigkeitsbestimmungen.

Über das elektrische Leitvermögen des Zinndiäthyljodids, $(C_2H_5)_2SnJ_2$, sowie des Zinntriäthyljodids, $(C_2H_5)_3SnJ$, in Wasser bzw. in Methylalkoholwassergemischen, liegen Messungen von Zelinsky und Krapiwin vor[374a]). Da ich Grund habe an der Richtigkeit der von ihnen gegebenen Zahlenwerte zu zweifeln[374b]), so gebe ich die bezüglichen Tabellen hier nicht wieder.

Die Additionsfähigkeit der Zinndiäthylsalze erwies sich als sehr beschränkt, indem sich nur Ammoniak und dessen Substitutionsprodukte anzulagern vermögen, von letzteren allerdings sowohl primäre wie sekundäre und tertiäre Basen.

So wurden hergestellt Dichlorodiäthyldipyridinzinn $SnCl_2{(C_2H_5)_2 \atop (NC_5H_5)_2}$ sowie die anologe Brom- bzw. Jodverbindung.

Das Zinndiäthylchlorid liefert mit Anilin Additionsprodukte, die nicht von einheitlicher Zusammensetzung sind. Es scheint ein Gleichgewicht zwischen den betreffenden Komponenten einzutreten, das von der Zeit der Berührung abhängig ist. Das korrespondierende Jodid liefert dasselbe Ergebnis.

Stannifluorid, Zinn(tetra)fluorid, SnF_4, war bis vor kurzem nicht in kristallinischem Zustand bekannt. Es wurde aus Zinnoxyd und Flußsäure dargestellt. In der Hitze gerinnt die Lösung zu einer Gallerte. Ruff und Plato[222]) ist es gelungen, das Salz kristallinisch darzustellen durch Erhitzen (zur Rotglut) eines Gemisches von $SnCl_4$ und HF. Beim Erhitzen sublimiert das Zinntetrafluorid und setzt sich als strahlig kristallinische Masse ab. Intermediär bildet sich bei dieser Darstellung $SnCl_4 \cdot SnF_4$.

Stannifluorid ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Erwärmen und Aufzischen. Die Lösung bleibt, da die Hydrolyse wohl anfangs

gering ist, ganz klar. Beim Aufkochen oder nach einigem Stehen scheidet sich SnO_2 ab. Die Dichte bei 19°, bezogen auf Wasser von 4°, ist 4,780. Es siedet bei 705° C.

Komplexe Salze. Marignac[223]) hat eine Anzahl von komplexen Salzen, die von SnF_4 abgeleitet sind, dargestellt und speziell auf ihre Kristallform untersucht. Diese Salze sind als Abkömmlinge der Zinnfluorwasserstoffsäure, H_2SnF_6, aufzufassen.

Natriumfluostannat, Na_2SnF_6, konnte Marignac (l. c.) niemals in Kristallen erhalten. Es entsteht beim Konzentrieren der Lösung, welche man durch Zusatz von Flußsäure zu Natriumstannat erhält. Das Salz löst sich bei 20° C in seinem 19—20 fachen Gewicht an Wasser. Es ist anhydrisch und kann bis zur Rotglut erhitzt werden, ohne sich zu ändern.

Kaliumfluostannat, $K_2SnF_6 \cdot H_2O$, scheint nach Marignacs Mitteilungen in zwei Modifikationen zu bestehen, einer oktaedrischen und einer solchen, welche in Form von Blättchen auftritt. Letztere löst sich bei 100° in ihrem 2—3 fachen Gewicht an Wasser, bei 18° in ihrem 15—16 fachen Gewicht. Die oktaedrische Form erfordert bei 100° ihr 3 faches, bei 18° ihr 27 faches Gewicht zur Lösung.

Marignacs Angabe, daß die oktaedrische Form die stabile Form ist, stimmt mit der geringeren Löslichkeit bei 18° (bzw. 100°) überein. Werden zu der Lösung der oktaedrischen Modifikation einige Tropfen Kali zugesetzt, so entstehen aus der Lösung beim Einengen die Blättchen. Während öfters diese Form selbst beim Kristallisieren aus heißer Lösung wieder auftritt, tritt Umwandlung in die oktaedrische Form ein, wenn der Lösung etwas Flußsäure zugesetzt wird. Eine Wiederholung der Versuche scheint erwünscht zur Feststellung der Beziehungen zwischen diesen beiden verschiedenen Formen; es wäre darauf zu achten, ob eine derselben vielleicht ein Anhydrid ist. Bei etwas über 100° verliert das Salz sein Kristallwasser vollständig. Bei Rotglühhitze schmilzt es und gibt dann HF ab.

Kaliumfluorid-Fluostannat, $K_2SnF_6 \cdot KF \cdot 3HF$, entsteht wie das Kaliumfluostannat unter Anwendung von überschüssiger HF. Es bildet Prismen, die bei 250—300° HF verlieren.

Ammoniumfluostannat, $(NH_4)_2SnF_6$, wird nach Marignac[224]) am bequemsten dargestellt durch doppelte Umsetzung von Silber- (oder Blei-) fluostannat mit NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$. Es kristallisiert in wenig deutlichen Rhomboedern. Auf 100° erwärmt verliert das Salz nicht an Gewicht.

Das Ammoniumfluorid-Fluostannat, $(NH_4)_2SnF_6 \cdot 2NH_4F$, entsteht, wenn man dem vorigen Salze Flußsäure und Ammoniak zusetzt, kristallisiert in rhombischen Prismen und gibt bereits unterhalb 100° Dämpfe von Fluorammonium ab.

Marignac[224]) hat ferner dargestellt: $BaSnF_6$ und $BaSnF_6 \cdot 3H_2O$; $SrSnF_6 \cdot 2H_2O$; $CaSnF_6 \cdot 2H_2O$; $MgSnF_6 \cdot 6H_2O$; $PbSnF_6 \cdot 3H_2O$; $MnSnF_6 \cdot 6H_2O$; $ZnSnF_6 \cdot 6H_2O$; $CdSnF_6 \cdot 6H_2O$; $NiSnF_6 \cdot 6H_2O$; $CuSnF_6 \cdot 4H_2O$; $Ag_2SnF_6 \cdot 4H_2O$, welche er besonders vom Standpunkte des Kristallographen näher untersucht hat.

Stannichlorid, Zinn(tetra)chlorid, $SnCl_4$, ist als Liquor oder Spiritus fumans Libavii (1597) bekannt. Libavius selbst nannte es Liquor oder Spiritus argenti vivi sublimati. Wäßriges Zinnchlorid, durch Auflösen von Zinn in Königswasser hergestellt, ist seit 1630 bekannt; Drebbel erkannte damals seine Nutzbarkeit für die Färberei.

Zur Darstellung leitet man Chlor über geschmolzenes Zinn oder Stanniol

bzw. über Zinnchlorür und destilliert das erhaltene Produkt. Ein bequemes Darstellungsverfahren gab Richard Lorenz[225]) an. Nach Lorenz ist zu große Erhitzung in der Reaktionsmasse nicht vorteilhaft; man leitet daher das Chlorgas auf nicht-geschmolzene Zinngranalien. Das Reaktionsprodukt ist sofort völlig Cl-frei. Auch die von Hensgen[226]) beschriebene Methode zur Darstellung des Antimontribromids könnte, wie mir scheint, hier Anwendung finden.

Schukarew[226a]) hat die Bildungsgeschwindigkeit des $SnCl_4$ ermittelt, indem er metallisches Zinn mit in KCl-Lösung gelöstem Chlor zusammenbrachte, und will aus seinen Messungen eine mehr allgemeine, aber höchst unwahrscheinliche Regel ableiten: die Mengen der in einem gegebenen Zeitraume reagierenden Haloide bei gleichen oder äquivalenten Konzentrationen mit gleichen Oberflächen der meisten (wahrscheinlich aller) Metalle sind gleich oder äquivalent (?).

Das Zinnchlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Ihre Konstanten sind: $d_{0^0}^{4^0}$ 2,2788 (Thorpe). Schmelzpunkt —33° (Besson[227])). Siedepunkt 113,89° bei 750 mm (Thorpe[228])), nach Walden[228a]) 114° bei 757 mm, während Young[229]) folgende Tabelle gibt:

Druck	741,2	748,9	755,0	756,7	756,8	759,1	759,4	764,4
Spkt.	113,15°	113,6°	113,9°	113,9°	113,9°	114,1°	114,1°	114,3°;

woraus er als Mittel für 760 mm 114,1° ableitet[230]).

Die kritische Temperatur ist nach Young[231]) 318,7°, der krit. Druck 36,95 Atm., die krit. Dichte[232]) 0,7423.

Der Dampfdruck des $SnCl_4$ bei verschiedenen Temperaturen ist in der nachstehenden Tabelle gegeben. Neben den von Young beobachteten Werten findet man unter berechnet die Drucke, die sich aus Biots Formel

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

berechnen.

Indessen ist hierbei zu bemerken, daß dieser Formel kein besonderer Wert beizulegen ist, da sie in manchen Fällen zu Absurditäten führt. Als Interpolationsformel, welche sich vielfach der Erfahrung anschließt, läßt sie sich indes wohl benutzen. ($\alpha = 1{,}19484$; $\log b = 0{,}6824293$; $\log \alpha = 0{,}00026212$, $\log c = 0{,}4546821$; $\log \beta = 1{,}99631718$; c ist negativ.)

Dampfdruck von $SnCl_4$.

Temperatur in Graden Celsius	Druck in mm Quecksilber beobachtet	Druck in mm Quecksilber berechnet	Temperatur in Graden Celsius	Druck in mm Quecksilber beobachtet	Druck in mm Quecksilber berechnet
—10	2,78	3,08	160	2368	2359
0	5,53	5,88	170	2920	2914
10	10,33	10,72	180	3555	3561
20	18,58	18,72	190	4284	4309
30	31,30	31,42	200	5145	5168
40	50,82	50,88	210	6116	6147
50	79,80	79,68	220	7238	7257
60	122,2	121,1	230	8475	8509
70	178,9	178,8	240	9915	9915
80	256,7	257,5	250	11514	11488
90	360,6	362,2	260	13290	13242
100	496,0	498,5	270	15280	15190
110	675,3	672,7	280	17454	17351
120	895,4	891,4	290	—	19742
130	1171,0	1162,0	300	—	22382
140	1497,0	1491,0	310	—	25294
150	1895,0	1888,0			

Young hat auch das spezifische Volum des flüssigen $SnCl_4$, sowie dasjenige des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Spezifisches Volum des flüssigen $SnCl_4$.

Temperatur in Celsiusgraden	Spez. Volum	Temperatur in Celsiusgraden	Spez. Volum
0	0,4388	150	0,5327
10	0,4440	160	0,5411
20	0,4492	170	0,5500
30	0,4545	180	0,5595
40	0,4598	190	0,5696
50	0,4654	200	0,5806
60	0,4710	210	0,5929
70	0,4768	220	0,6065
80	0,4827	230	0,6215
90	0,4890	240	0,6383
100	0,4954	250	0,6570
110	0,5021	260	0,6781
120	0,5092	270	0,7033
130	0,5166	280	0,7338
140	0,5243		

Diese Zahlen sind im allgemeinen in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die Thorpe und Pierre (bis 110°) gefunden haben.

Spezifisches Volum des gesättigten $SnCl_4$-Dampfes.

Temperatur in Celsiusgraden	Spez. Volum	Temperatur in Celsiusgraden	Spez. Volum
100	173,5	200	18,35
110	131,0	210	15,38
120	100,6	220	12,94
130	78,4	230	10,93
140	61,9	240	9,23
150	49,4	250	7,81
160	39,9	260	6,58
170	32,5	270	5,52
180	26,6	280	4,63
190	22,0		

Die thermische Ausdehnung des $SnCl_4$ zwischen 0° und 105° C läßt sich nach Thorpe[233]) durch die Interpolationsformel

$$V = 1 + 0{,}0_2116055\ t + 0{,}0_6646167\ t^2 + 0{,}0_877271\ t^3$$

wiedergeben. Diese Formel liefert Resultate, die um ein geringes höher sind als die von Pierre[234]) gegebene Formel.

Die spez. Wärme des flüssigen $SnCl_4$ ist nach Regnault[235]) bei:

5—10° 0,1421,
10—15° 0,1402,
15—20° 0,1416.

Die spez. Wärme (bei konst. Druck) des Dampfes wurde von Regnault[236]) zwischen 149° und 275° zu 0,09388 gefunden; bei konst. Volum 0,086. Die entsprechenden Molekularwärmen berechnen sich daraus durch Multiplikation mit 260,8.

Die ganze Verdampfungswärme ist bei Atmosphärendruck 46,84 cal pro Gramm (Regnault[237]), während die Verdampfungswärme nach Andrews[238]) 30,53 g-Cal beträgt.

Die Bildungswärme des $SnCl_4$ aus den Elementen ist nach Julius Thomsen[238a]) 127250 g-Cal; die Lösungswärme des $SnCl_4$ ist 29920 g-Cal.

Haagen[239]) hat auf Landolts Veranlassung die Brechungsexponenten (bei 20°) für die drei Hauptlinien des Wasserstoffspektrums bestimmt, von welchen bekanntlich die rote (α) mit der Fraunhoferschen Linie C, die grüne (β) mit F übereinstimmt, während die violette (γ) zwischen G und H liegt.

$$n_\alpha = 1{,}5070;\ n_\mu = 1{,}5225;\ n_\gamma = 1{,}5318.$$

Das spez. Brechungsvermögen $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ ergibt sich zu 0,2271.

Das Refraktionsäquivalent ist demnach $260{,}8 \times 0{,}2271 = 59{,}23$. Nach Bichat[240]) findet im Dampf des Zinnchlorids Drehung der Polarisationsebene statt. Da eine Asymmetrie fehlt, erscheint dies zweifelhaft.

Wohl findet man in der Literatur angegeben, daß das $SnCl_4$ sich in Äther löst, genaue Angaben über die Löslichkeit liegen indes nicht vor.

Mit Brom und Schwefelkohlenstoff mischt es sich in jedem Verhältnis; Jod wird in der Wärme stark gelöst und scheidet sich beim Abkühlen aus.

Die Angabe von Gerardin, daß $SnCl_4$ von rhombischem Schwefel

bei	90°	101°	110°	112°	121°
gr	6,2	6,8	8,7	9,9	17,0

löst, kann nicht richtig sein, da sich der rhombische Schwefel bereits bei 96° in die monosymmetrische Modifikation umwandelt. Übrigens löst es im allgemeinen dieselben Substanzen, welche in Cl_2 löslich sind, indes in geringerem Maße.

Die Verteilung von $SnCl_4$ zwischen Wasser und Xylol ist von Smirnoff[241]) eingehend studiert worden. Er brachte die Hydrate $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SnCl_4 \cdot 4H_2O$, $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ mit Xylol zusammen, wobei nur $SnCl_4$ in die Xylolphase übergeht, und bestimmte den Teilungskoeffizienten des $SnCl_4$ bei Temperaturen zwischen 66 und 111°, sowie dessen Temperaturkoeffizienten.

Die Kurven der Fig. 16 geben seine Resultate wieder; als Abszissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die Verteilungskoeffizienten Hydratschmelze/Xylolphase eingetragen. Die absoluten Zahlenwerte der Verteilungskoeffizienten bieten nur geringes Interesse. Denn bei dem Verhältnis der angewandten Stoffe (50 ccm Xylol auf 60 g $SnCl_4$-Hydrat) liegt nach Erreichung des Gleichgewichts eine bereits stark veränderte Hydratschmelze vor, namentlich beim Trihydrat, wo z. B. 43 Proz. Cl der wäßrigen Schicht 10 Proz. Cl der Xylolphase korrespondieren. Smirnoff zieht aus der Gestalt der drei Kurven den Schluß, daß die 5- und 4-Hydrate mit steigender Temperatur mehr und mehr in Wasser und freies $SnCl_4$ zerfallen, da sich der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur und abnehmendem Wassergehalt zugunsten der Xylolphase (d. h. im Sinne steigenden $SnCl_4$-Druckes) verschiebt. Die Temperaturkonstanz der 3-Hydratkurve wird damit begründet, daß es sich hier um ein bereits bei 80° völlig dissoziiertes Hydrat handele, so daß die aktive Masse an $SnCl_4$ durch Temperatursteigerung nicht mehr wachsen könne. Dieser Schluß ist nicht bindend. Denn auch der Verteilungskoeffizient von reinem $SnCl_4$ in Xylol wird jedenfalls von der Tempe-

ratur abhängen, und die von Smirnoff gezogene Konsequenz würde Parallelität der $SnCl_4 \cdot 3H_2O$-Kurve mit der Verteilungskurve des reinen $SnCl_4$ erfordern. Ob die Dissoziation des 3-Hydrates wirklich vollkommen ist, ließe sich leicht nachprüfen, indem man Verteilungsversuche mit noch weniger H_2O enthaltenden $SnCl_4$—H_2O-Gemischen anstellt. Ist wirklich alles $SnCl_4$ in freiem Zustande vorhanden, so müßte man jetzt Kurven erhalten, die der Trihydratkurve parallel liegen und deren Verschiebung gegen diese aus der $SnCl_4$-Konzentration leicht zu berechnen ist.

Meyerhoffer[263]) hat beobachtet, daß das Hydrat $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ sich bei seiner Schmelztemperatur (83^0) zersetzt und dann zwei Schichten bildet. Die obere besteht aus einer Lösung von $SnCl_4$ in Wasser, die untere aus einer Lösung von Wasser in $SnCl_4$. Beim Steigen der Temperatur findet wieder Mischung der Schichten statt. Smirnoff glaubt, daß diese Beobachtung sein Resultat stütze, doch deutet sie wohl nur auf Dissoziation, läßt jedoch offen, ob die Dissoziation vollständig ist.

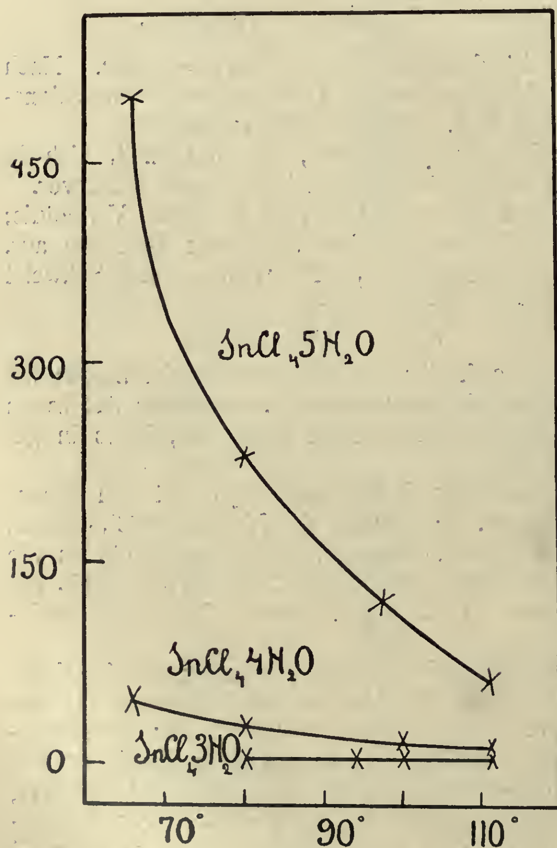


Fig. 16.

Nach Waldens[242]) Beobachtungen werden anorganische Salze von $SnCl_4$ im allgemeinen nur wenig gelöst, relativ am leichtesten werden die Jodide aufgenommen. Leicht löslich sind aber AsJ_3, SbJ_3, SnJ_4, welche sämtlich gelb gefärbte Lösungen liefern.

Die Untersuchungen von Hittorf[243]) über die Überführung in wäßrigen Zinnchloridlösungen, von Thomsen[244]) über die Wärmetönung, von Loomis[245]) über die Gefrierpunktserniedrigung haben übereinstimmend ergeben, daß verdünnte wäßrigeZinnchloridlösungen als Gemische von Salzsäure und Zinnsäure aufzufassen sind, dementsprechend also nur geringe Mengen an Zinnionen enthalten.

Reines Zinnchlorid sowie seine wäßrige Lösung zeigen vor Eintritt der Hydrolyse eine sehr geringe Leitfähigkeit, etwa von der Größe derjenigen des Benzols[246]). Die Dielektrizitätskonstante des reinen $SnCl_4$ liegt nach Seitz[247]) zwischen 2 und 3. Wenn sie auch kein strenges Maß für die dissoziierende Kraft abgibt, so steht dies doch damit im Einklang, daß das $SnCl_4$ nicht

als stark dissoziierendes Lösungsmittel fungiert, wie dies Waldens[248]) Versuche beweisen.

Wird Zinnchlorid in Wasser gelöst, so tritt außer starker Wärmeentwicklung (vgl. Thomsen, l. c.) eine erhebliche Kontraktion ein. Nachstehende von Gerlach[249]) herrührende Tabelle enthält unter P den Prozentgehalt der Lösung an wasserfreiem $SnCl_4$; D ist das spez. Gewicht der Lösung bei 15° C; V das Volum von 100 Gewichtsteilen, wobei das Volum von 100 Gewichtsteilen Wasser gleich 100 gesetzt ist. V_1 stellt das Volum vor, welches 100 Gewichtsteile erfüllen würden, wenn keine Kontraktion stattfände; V_1 das Volum nach der Mischung, wenn das der Summe der Bestandteile gleich 100 gesetzt wird, also 100 V : V_1.

P	D	V	V_1	V_1
0	1,000	100,00	100,00	100,00
10	1,082	92,42	94,48	97,82
20	1,174	85,18	88,95	95,76
30	1,279	78,19	83,43	93,72
40	1,404	71,22	77,90	91,42
50	1,556	64,26	72,38	88,78
60	1,743	57,37	66,86	85,81
70	1,973	50,68	61,33	82,63
80	—	—	55,81	—
90	—	—	50,28	—
100	2,234	44,76	44,76	100,00

Von Gerlach[250]) rührt auch eine Tabelle her, die die spez. Gewichte wäßriger Zinnchloridlösungen bei verschiedenen Konzentrationen an $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$ (bei 15° C) enthält, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Spezifisches Gewicht wäßriger $SnCl_4$-Lösungen bei 15° C.

Gew.-Teile $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in 100 Gew.-Teilen der Lösung	Spez. Gew.	Gew.-Teile $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in 100 Gew.-Teilen der Lösung	Spez. Gew.	Gew.-Teile $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in 100 Gew.-Teilen der Lösung	Spez. Gew.	Gew.-Teile $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in 100 Gew.-Teilen der Lösung	Spez. Gew.
0	1,000	24	1,151	48	1,347	72	1,614
1	1,006	25	1,158	49	1,357	73	1,627
2	1,012	26	1,165	50	1,366	74	1,641
3	1,018	27	1,173	51	1,376	75	1,654
4	1,024	28	1,180	52	1,386	76	1,669
5	1,030	29	1,187	53	1,396	77	1,683
6	1,036	30	1,194	54	1,406	78	1,698
7	1,042	31	1,202	55	1,415	79	1,712
8	1,048	32	1,210	56	1,426	80	1,727
9	1,053	33	1,218	57	1,437	81	1,743
10	1,059	34	1,226	58	1,447	82	1 759
11	1,066	35	1,234	59	1,458	83	1,775
12	1,072	36	1,242	60	1,468	84	1,791
13	1,078	37	1,250	61	1,480	85	1,807
14	1,084	38	1,259	62	1,491	86	1,824
15	1,090	39	1,267	63	1,503	87	1,842
16	1,097	40	1,275	64	1,514	88	1,859
17	1,104	41	1,284	65	1,525	89	1,876
18	1,110	42	1,293	66	1,538	90	1,894
19	1,117	43	1,302	67	1,550	91	1,913
20	1,124	44	1,310	68	1,563	92	1,932
21	1,130	45	1,319	69	1,575	93	1,950
22	1,137	46	1,329	70	1,587	94	1,969
23	1,144	47	1,338	71	1,601	95	1,988

Obwohl die Konstitution und das Verhalten wäßriger Zinnchloridlösungen den Gegenstand mehrfacher Experimentaluntersuchungen gebildet haben, so dürfte darüber das letzte Wort doch noch nicht gesprochen sein. Fast gleichzeitig wurden über den zeitlichen Verlauf der in diesen Lösungen stattfindenden Hydrolyse von Foster[251]), Kohlrausch[252]), sowie von Kowalevsky[253]) Versuche angestellt[254]). Dabei wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen mit der Zeit als Reagens auf das Fortschreiten der Hydrolyse benutzt. Als allgemeines Ergebnis ließ sich feststellen, daß bei der Hydrolyse dieser Lösungen ein Gleichgewicht eintritt, das sich indes nicht durch das einfache Schema



$$SnCl_4 + 4HOH \rightleftarrows 4HCl + Sn(OH)_4$$

darstellen läßt, sondern wobei auch der Bildung der komplexen Säure H_2SnCl_6 Rechnung zu tragen wäre.

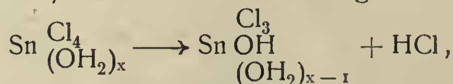
Die verdünnteren Lösungen werden schneller hydrolysiert als solche mittlerer Konzentration, während sehr konzentrierte Lösungen den Gleichgewichtszustand sofort erreichen[255]). Dieser verschiebt sich mit der Temperatur in einem Sinne, der sich aus der Hydrolysierungswärme thermodynamisch voraussehen läßt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Hydrolyse ab (dies wurde konstatiert durch Messung der Änderung der Wärmetönung von $SnCl_4$-Lösungen). Die Hydrolyse der verdünnten Lösungen ist (praktisch) vollendet, lange bevor die Lösungen sich trüben.

Wie zu erwarten und wie auch früher von Vignon[256]) bereits festgestellt wurde, nimmt die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei Temperaturerhöhung bedeutend zu.

Wird Salzsäure bezw. Chlorion zugesetzt, so wird das Gleichgewicht, wie vorauszusehen, nach geringeren Zersetzungsgraden verschoben, während die Hydrolyse selbst verlangsamt wird.

Pfeiffer[256a]) hat eine Hypothese über die Hydrolyse der Zinnsalze entwickelt, die auf der Tatsache fußt, daß sich zwischen Zinnchlorid und Zinnsäure gewisse wohldefinierte Zwischenglieder herstellen lassen. Die Alkoholyse der Zinnhalogenide geht durchaus parallel mit dem ersten Stadium der Hydrolyse, und Pfeiffer sieht hierin eine Stütze für seine Auffassungen.

Es entstehen nach Pfeiffer bei der Einwirkung des Wassers auf $SnCl_4$ primär die Zinnhalogenidhydrate, die dann bei Gegenwart von überschüssigem Wasser Salzsäure abspalten, etwa nach der Gleichung:



$$Sn\begin{matrix}Cl_4\\(OH_2)_x\end{matrix} \longrightarrow Sn\begin{matrix}Cl_3\\OH\\(OH_2)_{x-1}\end{matrix} + HCl,$$

d. h. es tritt Hydrolyse ein. Durch Wiederholung dieses Prozesses entsteht dann schließlich Zinnsäure.

Über das Verhalten des $SnCl_4$ in Nitrobenzol liegen Beobachtungen von Kahlenberg und Lincoln[257]) vor. Nachstehende Tabelle gibt ihre Versuchsergebnisse:

Gramm $SnCl_4$ in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht (scheinbares)	
2,1259	0,337	445,9	Nach der Formel $SnCl_4$ 260,8.
3,4059	0,742	332,1	
5,3896	1,242	306,8	
6,8268	1,662	290,4	

Die Verfasser schließen hieraus, daß eine Abnahme der Zahl der gelösten Molekeln eintritt infolge der Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel, wobei dann doch noch eine gewisse elektrolytische Dissoziation stattfinden könnte. Die Annahme einer Assoziation mehrerer $SnCl_4$ Molekeln liegt ebenfalls nahe.

Wird $SnCl_4$ in Antimontrichlorid gelöst, so findet man nach Tolloczko[258]):

Gramm $SnCl_4$ in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht (scheinbares)	
0,8215	0,34	427,6	
1,3718	0,54	449,6	Nach der Formel
4,2458	1,75	429,4	$SnCl_4$ 260,8.
6,1964	2,69	446,9	

wobei ich für die latente Schmelzwärme des $SbCl_3$ die von Tolloczko auf kalorimetrischem Wege ermittelte Zahl 177 g-Cal in Rechnung gebracht habe. Über das Leitvermögen des $SnCl_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln geben die Beobachtungen von Kahlenberg und Lincoln[259]), sowie diejenigen Waldens[260]) Aufschluß.

Erstere fanden in Acetessigester als Lösungsmittel (bei 25° C):

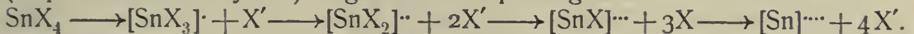
v	2,02	4,13	8,76
$\varLambda$	1,08	1,71	2,37.

Walden fand in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel (bei 0°):

v	5,0	14,0	139,0
$\varLambda$	0,0075	0,0396	0,262.

Je nach der Art des benutzten Lösungsmittels ist die Ionenspaltung eine geringere oder größere. Daß es sich auch chemisch in nicht wäßrigen Lösungen wie ein wahres Salz verhält, hat Kahlenberg[261]) nachgewiesen.

Walden nimmt nun auf Grund seiner Untersuchungen für das Chlorid (resp. Bromid und Jodid) folgende Ionenspaltung an:



$$SnX_4 \longrightarrow [SnX_3]^{\cdot} + X' \longrightarrow [SnX_2]^{\cdot\cdot} + 2X' \longrightarrow [SnX]^{\cdot\cdot\cdot} + 3X \longrightarrow [Sn]^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4X'.$$

Hydrate des Zinnchlorids. Bisher sind Hydrate mit 3, 4, 5, 8 und 9 Molekeln Kristallwasser bekannt geworden[262]). Meyerhoffer[263]) hat eine systematische Untersuchung über deren Zusammenhang ausgeführt, doch ist diese Arbeit nur im Auszuge von ihm mitgeteilt worden. Jedes dieser Hydrate weist im allgemeinen zwei Umwandlungstemperaturen auf: eine, bei welcher sich das niedere Hydrat aus dem höheren bildet, und eine zweite, bei welcher eine Zersetzung in ein niedrigeres Hydrat nebst einer gesättigten Lösung stattfindet. Die Grenzen für das Bestehen dieser vier Hydrate sind die Temperaturen 19°, 56°, 63° und 83°. In Gegenwart der gesättigten Lösung ist jedes stabil zwischen zwei von diesen Temperaturen: das Oktohydrat bis 19°, das Pentahydrat von 19° bis 56° usw. Außerdem ist das Trihydrat stabil in Berührung mit dem an Wasser gesättigten $SnCl_4$ zwischen —35° und 83°. Bei dieser Temperatur bildet das Trihydrat, es sei für sich, es sei in Berührung mit einer seiner gesättigten Lösungen, zwei nicht mischbare Schichten, von denen eine aus mit $SnCl_4$ gesättigtem Wasser besteht, die andere Zinnchlorid ist, das mit Wasser gesättigt ist. Bei höherer Temperatur tritt vollständige Mischbarkeit ein.

Löslichkeitsbestimmungen des $SnCl_4$, die von demselben Autor vorgenommen sind, wurden bisher nicht publiziert[264]).

Ob der Ätherzinnchloridverbindung die Formel $SnCl_4(C_2H_5)_2O$ zukommt, ist noch nicht sichergestellt. Es stehen sich hier die Angaben von Lewy[264a]) und Coldridge[264b]) gegenüber, von denen ersterer die vorstehende Formel annimmt, letzterer dagegen die Formel $SnCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Einfache Alkoholadditionsprodukte scheinen nicht zu existieren. Zwar behaupten verschiedene Forscher derartige Stoffe erhalten zu haben, so Robiquet[264c]) $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$, Coldridge[264b]) $SnCl_4 \cdot 5C_2H_5OH$, Bauer[264d]) $SnCl_4 \cdot 2C_5H_{10}OH$, jedoch ergibt sich aus den Beobachtungen von G. Fischer[264e]), mit denen auch die Werners übereinstimmen, daß sich, wenigstens bei 0^0, eine Verbindung $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$ nicht isolieren läßt, daß sich vielmehr sofort eine Molekel HCl abspaltet, unter Bildung von $SnCl_3OC_2H_5 \cdot C_2H_5OH$. Hierdurch wird auch die Existenz der von Bauer beschriebenen Verbindung $SnCl_4 \cdot 2C_5H_{11}OH$ zweifelhaft, zumal es Werner gelang, durch Einwirkung von Zinnbromid auf Amylalkohol die Verbindung $Sn{}^{Br_3}_{OC_5H_{11}} \cdot O{<}^{H}_{C_2H_5}$ darzustellen. Auch das analoge Äthylalkoholat $Sn{}^{Br_3}_{OC_2H_5} \cdot O{<}^{H}_{C_5H_{11}}$ wurde erhalten.

Anwendungen des Zinnchlorids. Gewöhnlich wird das im Handel vorkommende Pentahydrat verwendet; es dient unter dem Namen Zinnsolution, Zinnkomposition, Rosiersalz, Physik zum Beizen und Avivieren in der Färberei. Da ein Eisengehalt nachteilig ist, wenn es sich um sehr empfindliche Farben, wie Scharlach oder Rosa handelt, muß der Färber auf eisenfreie Präparate sehen. Häufig findet man 5—20 Proz. Chlornatrium in dem Handelssalz.

In der organischen Chemie wird das Tetrachlorid als Katalysator bei verschiedenen Vorgängen benutzt. Die Untersuchungen von Heinrich Goldschmidt und Larsen[265]), sowie diejenigen Slators[266]) geben über die quantitativen Verhältnisse nähere Auskunft: die Geschwindigkeit der katalysierten Vorgänge ist der Konzentration des Zinnchlorids proportional.

Zinnchloridammoniak. Zinnchlorid kann ebenfalls NH_3 aufnehmen und bildet damit nach Rose[354]) ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $SnCl_4 \cdot 2NH_3$, während Persoz dafür die Formel $SnCl_4 \cdot 4NH_3$ annimmt. Diese Verbindung ist sehr beständig und wird beim Sublimieren in einer Wasserstoffatmosphäre nicht zersetzt.

Komplexe Salze. Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, Chlorzinnsäure, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$. Engel[267]) hat diese Verbindung dargestellt durch Sättigen des kristallisierten Pentahydrats $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ mit gasförmiger Salzsäure. Es entsteht dann die in Blättern kristallisierende Verbindung mit 6 Molekeln Kristallwasser. Seubert[268]) bereitet die Säure folgendermaßen in kurzer Zeit in beliebigen Quantitäten: zu einer gewogenen Menge $SnCl_4$ wird die nach dem Verhältnisse $SnCl_4 \cdot 6H_2O$ berechnete Menge Wasser in Form starker reiner Salzsäure zugefügt. 100 Teile $SnCl_4$ verlangen 41,64 Teile Wasser, entsprechend 62,15 Teilen 33 proz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,166. Auf den Kolben, in welchem die Mischung vorgenommen wird, setzt man einen mit Zuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Stopfen und leitet in die Flüssigkeit einen Strom getrockneter gasförmiger Salzsäure, wobei man durch Umschwenken des Kolbens die Absorption des Gases möglichst unterstützt. Bei Einhaltung obiger Vorschrift müssen noch rund acht Teile Chlorwasserstoff in dieser Form zugeführt werden. Nach dem Einleiten wird der

Kolben in kaltem Wasser gekühlt. Schmelzpunkt = 19,2° C (Seubert), gegen 20° (Engel).

Von den Salzen dieser Säure, welche sich elektrolytisch in die Ionen $SnCl_6$ und 2H zu spalten vermag, ist eine stattliche Zahl in der Literatur beschrieben worden.

Über den Vergleich zwischen den Platin- und Zinnchloridchlorwasserstoffsäuren siehe Bellucci und Parravano[268a]).

Natriumchlorostannat, $Na_2SnCl_6 \cdot 5H_2O$, wird im großen dargestellt und unter dem Namen „kristallisiertes Chlorzinn" in der Färberei als Beizmittel benutzt. Es läßt sich darstellen durch Erhitzen von 3,5 Gewichtsteilen einer Zinnchloridlösung von 70° B unter Zusatz von 2 Gewichtsteilen Chlornatrium. Beim Erkalten der Lösung setzt das Salz sich in sehr zerfließlichen Prismen ab[269]).

Kaliumchlorostannat, K_2SnCl_6, wird in derselben Weise wie das Natriumsalz bereitet und kristallisiert in schönen, wasserfreien, regelmäßigen Oktaedern.

Das Ammoniumchlorostannat, $(NH_4)_2SnCl_6$, auch Pinksalz benannt (vom englischen pink = hellrot), findet in der Färberei Anwendung, wie auch in der Kattundruckerei. Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes ändert sich beim Kochen nicht, die verdünnte aber läßt durch Kochen Zinnoxyd fallen. Dieses Verhalten, sowie seine neutrale Reaktion machen das Pinksalz besonders geeignet, anstatt des immer sauer reagierenden Zinnchlorids als Beizmittel zu dienen. Das Salz entsteht beim Zusammenbringen konzentrierter Lösungen von Zinnchlorid und Chlorammonium. Im großen wird es dargestellt durch Überführung von Zinnsalz durch Chlor in Zinnchlorid und Ausgießen desselben in eine heiße Lösung von einem Teil Chlorammonium in zwei Teilen Wasser. Das Salz kristallisiert in regulären Oktaedern, hält sich an der Luft unverändert und löst sich bei 14,5° C in etwa drei Teilen Wasser (Bolley[270])).

Cäsiumchlorostannat, Cs_2SnCl_6, entsteht als schwerlöslicher kristallinischer Niederschlag, wenn Zinnchlorid zu einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzten Lösung von Cäsiumchlorid setzt. Diese Reaktion wird in der Mikroanalyse als Reagens auf Cäsium bzw. auf Stannisalze benutzt[271]). Die Grenze ist 1,6 μg Cäsium bezw. 0,45 μg Zinn.

Das Calcium-, Barium-, Magnesium-, Nickel-, Cobalt- und Mangansalz haben die allgemeine Formel $MSnCl_6 \cdot 5H_2O$. Lanthan-, Yttrium-, Ceriumsowie Didymiumchlorostannat sind von Cleve[272]) beschrieben worden.

Zinnchlorid-Zinnsulfid, $2SnCl_4 \cdot SnS_2$, bildet sich, wenn Schwefelwasserstoff in $SnCl_4$ geleitet wird; dabei nimmt die Flüssigkeit einen rosenfarbigen Schein an. Beim Erwärmen oder bei Berührung mit Wasser tritt Zersetzung ein. Dumas[357]), welcher diese Verbindung zum erstenmal dargestellt hat, gibt ihr aus Wahrscheinlichkeitsgründen obige Formel und fügt die Bemerkung hinzu: „Ich habe Resultate hindurchblicken sehen, welche interessante Tatsachen für die Wissenschaft versprechen, insofern irgendein junger Chemiker diesen Gegenstand verfolgen und sich mit der wechselseitigen Einwirkung des H_2S und der sauren Chloride beschäftigen wolle."

Zinnchlorid-Schwefelchlorid, Zinnsulfochlorid, $SnCl_4 \cdot 2SCl_4$, ist von H. Rose[358]) und später von Casselmann[359]) untersucht worden. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Zinnsulfid bei niederer Tem-

peratur; die dabei entstehende braune Flüssigkeit kann bei nicht zu hoher Temperatur im Chlorstrom abdestilliert werden. Beim Erkalten kristallisiert das abdestillierte gelbe Öl als gelbe Rhomboeder. Bei 30° C sublimieren die Kristalle, bei 40° ist die Zersetzung sehr deutlich. Es entweicht Cl, Zinnchlorid und SCl_4 sowie Schwefelchlorür. An der Luft zerfließen die hygroskopischen Kristalle. Es scheinen mir die Mitteilungen Casselmanns auf das Eintreten eines Dissoziationsgleichgewichts zu deuten, welches indes nicht näher untersucht worden ist. Mit Ammoniakgas zusammengebracht, wird dieses unter starker Wärmeentwicklung aufgenommen, jedoch ist der in dieser Weise entstehende Stoff nicht näher untersucht worden.

Zinnchlorid-Phosphorchlorid, $SnCl_4 \cdot PCl_5$ ist von Casselmann untersucht worden. Es läßt sich nach verschiedenen Methoden bereiten. Wird $SnCl_4$ mit PCl_5 in einer Retorte zusammengebracht, so bleibt nach dem Erhitzen auf etwa 160° diese Verbindung zurück, die bei 200—220° sublimiert.

Auch bei der Einwirkung von überschüssigem PCl_5 auf Zinn entsteht sie, oder wenn PCl_5 in einem Chlorstrom auf $SnCl_4 \cdot 2SCl_4$ einwirkt. $SnCl_4 \cdot PCl_5$ ist ein weißer Stoff von höchst durchdringendem Geruch, der bei 200° (Casselmann), 220° (Baudrimont) sublimiert. Er ist hygroskopisch und zerfällt, wenn er Wasser anzieht, sehr schnell.

Die Verbindung $SnCl_4 \cdot POCl_3$ ist gleichfalls von Casselmann[366]) hergestellt worden, doch scheinen mir seine Angaben darauf hinzudeuten, daß ein erneutes Studium der Entstehungsbedingungen wünschenswert ist. Hier sei nur mitgeteilt, daß die Verbindung durch Zusammenbringen der Komponenten dargestellt werden kann.

Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff. Wird Phosphorwasserstoff in $SnCl_4$ geleitet, so entsteht $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$ als gelbes hygroskopisches Pulver. Wird dieses Pulver feucht, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff, welcher sich an der Luft nicht von selbst entzündet, es entsteht Phosphorzinn und in der abfiltrierten Flüssigkeit läßt sich $SnCl_2$ nachweisen. Beim Erhitzen an der Luft entwickelt sich HCl, während Phosphor sublimiert und $SnCl_2$ zurückbleibt (Rose[367])).

Es gibt außerdem eine Verbindung von der Formel $Sn_3P_2Cl_6$, welche bei Destillation des $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$ im Kohlensäurestrom entsteht; es scheint unsicher, ob der letztgenannte Stoff wirklich eine Verbindung ist.

Mit Cyanwasserstoff bildet Zinnchlorid Zinnchloridcyanwasserstoff. Die Kristalle sind farblos, stark lichtbrechend und verflüchtigen sich sehr schnell; an der Luft rauchen sie unter Abgabe von HCN. Die Zusammensetzung wurde nicht bestimmt, doch Klein[368]), der die Verbindung zuerst dargestellt hat, glaubt, daß sie derjenigen der Titanverbindung analog und somit $SnCl_4 \cdot HCN$ ist.

Verbindungen mit Stickoxyden. Während Kuhlmann[360]) die Meinung ausgesprochen hatte, daß $SnCl_4$ Stickoxyd absorbieren kann und damit eine Verbindung gibt, wiesen Weber[361]) und später Hampe[362]) nach, daß dieses nicht der Fall ist. NO_2 aber wird unter Bildung einer gelben Verbindung aufgenommen, für welche Weber und Hampe verschiedene Zusammensetzung fanden. Thomas[363]) hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und hat $SnCl_4$, in Chloroform gelöst, der Wirkung des NO_2 unterworfen. Der in dieser Weise erhaltenen Verbindung legt er die Formel $SnOCl_2 \cdot 3SnCl_4 \cdot N_2O_5$ bei.

Ob man hier einem einheitlichen Stoffe gegenübersteht, scheint mir zweifelhaft. Betreffs der für diesen Stoff und ähnliche aus $SnBr_4$ und SnJ_4 dargestellte Formeln bemerkt Thomas: „Je ferai remarquer que la formule que j'ai écrite n'a d'autre valeur que de donner pour 100 des nombres correspondant aux résultats d'analyse.

Das **Nitrosyl-Zinnchlorid** entsteht nach Thomas (l. c.) aus der soeben genannten Verbindung $SnOCl_2 \cdot 3SnCl_4 \cdot N_2O_5$ beim Erhitzen; seine Formel ist $3SnCl_4 \cdot 2NOCl$. Auch Hampe hatte es dargestellt[364]) durch Einwirkung von Dämpfen von Königswasser (nach Trocknung über $CaCl_2$) auf Zinnchlorid. Es bildet gelbe Oktaeder, welche an der Luft rauchen und durch Wasser unter Entwicklung von NO_2 zersetzt werden. Die Verbindung schmilzt bei 150°.

Stannibromid, Zinn(tetra)bromid, $SnBr_4$. Ein mehr oder weniger systematisches Studium dieser Verbindung ist zuerst von Raýmann und Preis[273]) unternommen worden. $SnBr_4$ läßt sich darstellen, indem man Brom und geschmolzenes Zinn zusammenbringt und das erhaltene Produkt rektifiziert. Zur Darstellung des Salzes in großen Quantitäten gibt Richard Lorenz folgendes Verfahren an[274]). In einem Fraktionierkolben von etwa 500 cc gibt man 2—3 cm lange Stücke von Stangenzinn und läßt aus einem aufgesetzten Scheidetrichter, welcher ein kapillares Rohr hat, tropfenweise reines Brom zerfließen. Das Seitenrohr des Fraktionierkolbens wird an ein Trockenrohr angeschlossen. Wenn nur noch wenig Zinn vorhanden ist, wird der Scheidetrichter durch ein Thermometer ersetzt. Nachdem das überschüssige Brom durch Erwärmen vertrieben ist, destilliert man das Bromid in eine trockene Vorlage, wo es zu einer schneeweißen, prachtvoll kristallisierten Masse erstarrt. Retgers weist darauf hin, daß das Salz ganz entschieden nicht isomorph ist mit SnJ_4, wie man es vielleicht oberflächlich glauben möchte, indem beide Salze als rhombisch angeführt werden. Das Bromid ist stark doppelbrechend[275]).

Die Angaben über die verschiedenen Konstanten des Stannibromids, die sich in der Literatur vorfinden, sind sehr schwankend und sind wohl in vielen Fällen einer Revision bedürftig.

Die von Carnelley und O'Shea[276]) nach der Dumasschen Methode bestimmte Dampfdichte ist 229 (theor. 219), Schmelzpunkt 30° C (Carnelley und O'Shea l. c.), 33° nach Raýmann und Preis[277]), 29,45° nach Garelli[278]). Berthelot[279]) gibt dafür 25,5° an; die von ihm bestimmte Schmelzwärme 3100 g-Cal pro g-mol (7070 g-Cal pro kg) scheint demnach mit Vorsicht aufzunehmen zu sein.

Siedepunkt nach Raýmann und Preis 203,3°; nach Carnelley und O'Shea, sowie nach Lorenz[280]) und nach Neumann[281]) 201°.

$d^{4°}_{35°} = 3{,}349$ (Raýmann und Preis), $d^{4°}_{39°} = 3{,}322$ (Bödeker[282])).

Die Bildungswärme aus den Elementen $Sn + Br_4$ (flüssig) $= SnBr_4$ (fest) beträgt nach Berthelot[283]) 98000 g-Cal. $Sn + Br_4$ (gasf.) 112800 g-Cal.

Die Lösungswärme beträgt 16600 g-Cal.

Raoult hatte bereits 1889 auf die Verwendbarkeit dieses Stoffes als Lösungsmittel bei kryoskopischen Messungen hingewiesen. Im Anschluß daran wurde von Garelli[284]) die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Auf Grund seiner Versuche nimmt er als Mittel 280 an. Derartige Messungen wurden später von Tolloczko[285]) unternommen, der abweichende

Resultate erhielt. Er nimmt als Mittel für die molekulare Erniedrigung die Zahl 305 an.

Berechnet man mit Hilfe dieser Zahl (305) die latente Schmelzwärme des $SnBr_4$, so findet man

$$W = \frac{0{,}01985\ (273 + 33)^2}{305} = 6100 \text{ cal (pro kg).}$$

Nun gibt Berthelot[286]) dafür 7070 g-Cal an, ohne jedoch die Messungen zu zitieren, auf welchen diese Zahl beruht. Bemerkenswert ist ferner, daß Berthelot als Schmelztemperatur des $SnBr_4$ $25{,}5^0$ angibt. Diese Daten sind also mit Vorsicht zu benutzen, da Rayman und Preis bei sorgfältiger Darstellung des $SnBr_4$ für den Schmelzpunkt 33^0 gefunden haben. Auch ist es auffällig, daß sowohl Garelli wie Tolloczko den Schmelzpunkt des reinen (?) $SnBr_4$ usf. viele Grade niedriger fanden als Raýmann und Preis[287]). Soll also $SnBr_4$ in der Kryoskopie tatsächlich zur Benutzung gelangen, so scheint mir ein eingehendes Studium dieser Verhältnisse unumgänglich[288]).

Tolloczko (l. c.) hat ferner das Verhalten des in $SbBr_3$ und $AsBr_3$ gelösten $SnBr_4$ untersucht. In diesen Lösungsmitteln scheint keine Dissoziation einzutreten.

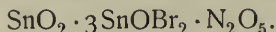
Während $SnBr_4$ durch Wasser teilweise zersetzt wird[288a]), löst es sich in $AsBr_3$ glatt auf (Walden[289])).

Nur ein Hydrat des $SnBr_4$ ist bekannt, und zwar $SnBr_4 \cdot 4H_2O$, das nach Raýmann und Preis entsteht, wenn man das Anhydrid in Wasser auflöst und die Lösung über Schwefelsäure eindampft.

Komplexe Verbindungen. Zinnbromidbromwasserstoffsäure wurde von Raýmann und Preis hergestellt. Sie bildet feine, farblose Prismen, die an der Luft rasch zerfließen. Ihre Zusammensetzung ist $H_2SnBr_6 \cdot 8H_2O$. Auch mehrere Salze dieser Säure wurden von den genannten Forschern dargestellt[289a]).

Auch Seubert[289b]) hat sich mit der Zinnbromidbromwasserstoffsäure befaßt, doch scheinen diese Untersuchungen Raýmann und Preis nicht bekannt gewesen zu sein. Seubert gibt ihr die Formel $H_2SnBr_6 \cdot 7H_2O$, doch weist er darauf hin, daß die Frage nach dem Wassergehalt infolge der Schwierigkeiten, die die Analyse bietet, nicht völlig entschieden sein dürfte.

Stickoxyd-Verbindung. Durch Einwirkung von NO_2 auf $SnBr_4$ erhielt Thomas[363]) ein weißes Pulver von der Zusammensetzung



$$SnO_2 \cdot 3SnOBr_2 \cdot N_2O_5.$$

Vergl. das S. 588 für die Chlorid-Verbindung Gesagte.

Stannijodid, Zinn(tetra)jodid, SnJ_4, läßt sich direkt durch Zusammenbringen der Elemente darstellen. Bringt man das Zinn mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod in Berührung, so geht die Einwirkung weniger heftig vor sich. Nach Personne[290]) löst sich unter diesen Verhältnissen nur das Jodid, keine Spur von Jodür. Auch durch Fällung einer konzentrierten $SnCl_4$-Lösung mittels KJ läßt es sich bereiten. Die Kristalle bilden nach Retgers[291]) gelbe bis gelbbraune, stark lichtbrechende, scharfe Oktaeder, welche sich, zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, vollkommen isotrop zeigen, demnach unzweifelhaft zum regulären System gehören. Ihre Form besteht fast ausschließlich aus dem Oktaeder, nur sind die Ecken oft von kleinen Pentagondodekaederflächen zugeschärft. Die vierflächige Zuspitzung durch das Ikositetraeder läßt sich selten gut beobachten. Hierdurch wird Norden-

skjölds Angabe[292]), daß das SnJ_4 zum rhombischen System gehöre, widerlegt.

Über die meisten Konstanten dieses Stoffes liegen nur ältere Daten vor, welche mit Vorsicht aufzunehmen sind. Schmelzpunkt 146⁰, Siedepunkt 295⁰ C (Personne[293])). Henry[294]) gibt an, daß es bei 180⁰ C sublimiert. Nach Bödeker[295]) ist $d_{4^0}^{11^0} = 4{,}69$.

Die kryoskopischen Studien von Tolloczko[296]) sowie diejenigen von Garelli und Basseni[297]) und von Walden[298]) haben eine doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung für SnJ_4, wenn es in $AsBr_3$ gelöst ist, ergeben als bei normalen Substanzen, welche in diesem Lösungsmittel einfaches Molekulargewicht besitzen. Während man nun auf Grund dieses Befundes auf eine Dissoziation schließen würde, so hat Walden doch nachgewiesen, daß Lösungen von SnJ_4 in $AsBr_3$ praktisch den elektrischen Strom nicht leiten, so daß die Anomalien in der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung vermutlich auf eine nichtelektrolytische Dissoziation $SnJ_4 = SnJ_2 + J_2$ zurückzuführen sind.

In Wasser löst sich das Salz nicht klar, da Hydrolyse eintritt[298a]).

Lösungsmittel sind Jodmethylen, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol, sowie auch Arsentribromid[299]). Besonders in Jodmethylen ist die Löslichkeit bei gewöhnlicher sowie bei höherer Temperatur eine große. Nach Retgers[300]) sind 100 Gewichtsteile dieser Flüssigkeit imstande, bei 10⁰ C 22,9 Gewichtsteile SnJ_4 aufzunehmen. Es entsteht eine schwarze, fast vollkommen undurchsichtige Flüssigkeit, die jedoch in dünneren Schichten eine dunkelbraune Farbe zeigt. Während reines CH_2J_2 bei 10⁰ C ein spez. Gewicht 3,338 besitzt, ist die Dichte der gesättigten Lösung bei dieser Temperatur 3,481. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Retgers[301]) hat diese Lösung empfohlen als schwere Flüssigkeit zur Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Schwebemethode. Bemerkenswert ist ferner die an SnJ_4 gesättigte Lösung des Arsentribromids, die die schwerste (bei gewöhnlicher Temperatur flüssige) Lösung ist, die bisher bekannt ist. Ihr spez. Gewicht ist 3,731 bei 15⁰ C (Retgers[302])).

Arctowsky[303]) hat zur Widerlegung der Ansicht Étards, daß bei der Schmelztemperatur des Lösungsmittels einer Lösung die Löslichkeit des gelösten Stoffes auf Null heruntergeht, die Löslichkeit des SnJ_4 in Schwefelkohlenstoff bei niederen Temperaturen, bis zum Schmelzpunkt —115⁰ hinabgehend, gemessen und, wie folgende Tabelle zeigt, tatsächlich gefunden, daß Étards Ansicht unrichtig ist. 100 g Lösung enthalten p-Gramm SnJ_4.

Löslichkeit des SnJ_4 in CS_2.

Temp.:	—58⁰	—84⁰	—89⁰	—94⁰	—114,5⁰
p:	16,27	10,22	9,68	10,65	9,41

Die Zahlen beweisen, daß zwischen —95⁰ und —115⁰ die Löslichkeitskurve parallel der Temperaturachse verläuft, doch entspricht die Ordinate keiner molekularen Zusammensetzung.

Zinnjodid-Ammoniakate. Während ich über ein Ammoniakat des Zinnbromürs keine Angaben in der Literatur finde, beschreiben Raýmann und Preis[355]) das $SnBr_4 \cdot 2NH_3$, welches sich als schwach gelbliches Sublimat bildet, wenn man das Reaktionsprodukt von erwärmtem $SnBr_4$ und NH_3 in einem Kolben erhitzt. Dabei entströmen anfangs dem Kolben große Mengen NH_3, und es kondensiert sich in seinem oberen Teile die besagte Verbindung.

Ferner hat Personne die Verbindungen $SnJ_4 \cdot 3NH_3$ und $SnJ_4 \cdot 4NH_3$ sowie $SnJ_4 \cdot 6NH_3$ dargestellt. Sie sollen entstehen durch Einwirkung von NH_3 auf eine Lösung von SnJ_4 in Schwefelkohlenstoff oder Äther. Erstgenannte Verbindung ist gelb, die beiden anderen sind weiß. Alle drei sind flüchtig und werden von Wasser in NH_3, NH_4J und SnO_2 zerlegt.

Rammelsberg[356]) beschreibt $SnJ_4 \cdot 8NH_3$ als ein weißes Pulver; ob die genannten vier Verbindungen tatsächlich existieren, möchte ich dahingestellt lassen.

Komplexe Verbindungen. Daß die der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure und ihren Salzen entsprechenden Jodverbindungen in wäßriger Lösung nicht existenzfähig sein werden, läßt sich a priori aus den Ergebnissen der Versuche von Kowalevsky[303a]) über das Verhalten wäßriger Stannichloridlösungen folgern, die gezeigt hatten, daß, während in Lösungen dieses Chlorids nur eine teilweise hydrolytische Zersetzung eintrat, in Stannibromidlösungen und noch mehr in Jodidlösung eine fast vollständige Hydrolyse stattfindet. Durch Arbeiten in alkoholischen Lösungen gelingt es indes, die Zinnjodidjodwasserstoffsäure zu erhalten (Rosenheim und Aron[303b])). Löst man z. B. Zinntetrajodid unter vorsichtigem Erwärmen in frisch bereiteter alkoholischer Jodwasserstoffsäure, so erhält man nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von Pyridinjodhydrat in der Kälte blauschwarze, glänzende Nadeln, die sich aus etwas alkoholischer Jodwasserstoffsäure umkristallisieren lassen. Sie sind luftbeständig, zersetzen sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung von Jod. Es liegt dann das Pyridinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure $(C_6H_6N)_2H_2SnJ_6$ vor. Auch andere derartige Derivate wurden hergestellt.

Stickoxydverbindung. Durch Einwirkung von NO_2 auf SnJ_4 erhielt Thomas[363]) einen Stoff von der Zusammensetzung $Sn_5O_{11}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Vergl. das S. 589 für die Chloridverbindung Gesagte.

Zinnchlorobromid bildet sich nach Ladenburg[304]), wenn Zinnchlorür mit Brom zusammengebracht wird. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mäßigen, läßt man das Brom tropfenweise zufließen, während das $SnCl_2$ durch Eintauchen in kaltes Wasser auf mittlerer Temperatur gehalten wird. Es entsteht eine gelb gefärbte Flüssigkeit von hohem spez. Gewicht. An der Luft raucht sie und wird durch Wasser zersetzt. Es gelingt nicht, ein Produkt von konstantem Siedepunkt zu erhalten, indes nähert sich die Zusammensetzung der zwischen 160°—170° siedenden Fraktion der Formel $SnCl_2Br_2$, jedoch ist hier von einem einheitlichen Stoffe schwerlich die Rede. Eine systematische Untersuchung der hier obwaltenden Verhältnisse liegt meines Wissens nicht vor.

Stannioxyd, SnO_2, Zinndioxyd, Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid. Das Dioxyd ist sowohl im kristallinischen wie im amorphen Zustand bekannt.

a) Kristallinisches Zinndioxyd. Bei der Besprechung der Gewinnung des Zinns haben wir schon darauf hingewiesen, daß es aus dem Zinnstein (Cassiterit) gewonnen wird. Dieser ist kristallinisches SnO_2. Über die Hauptfundorte muß auf die oben zitierte Literatur verwiesen werden. Daubrée[307]) schrieb das Entstehen des Zinnsteins der Zersetzung von Fluoriden und Chloriden früherer Fumarolen durch Wasserdampf zu. Die Darstellung

des künstlichen Kassiterits gelang 1849 zuerst Daubrée, nachdem man dessen Bildung schon früher in den Bronzegießereien beobachtet hatte[308]).

Kristallographisch wurde das Dioxyd von Nordenskjöld[309]), Becke[310]), Arzruni[311]) sowie von Foullon[312]) untersucht. Es ist trimorph und tetragonal, hexagonal und rhombisch. Wenn es sehr rein ist, besitzt es Diamantglanz und ist durchsichtig, meistens aber ist der Zinnstein gelb, braun, grün oder schwarz. Beim Erhitzen zeigt er, wie viele Oxyde, eine deutliche Änderung der Farbe, die indes beim Abkühlen wieder rückgängig wird. Im Gebläse ist das Oxyd unschmelzbar; im elektrischen Ofen gelang es Moissan indes, das Oxyd zu schmelzen und selbst zu vergasen.

Cussak[313]) gibt als Schmelzpunkt 1127^0 an. Die Angaben über das spez. Gew. des Dioxyds gehen weit auseinander, da wohl mit Material sehr verschiedener Reinheit gearbeitet worden ist. Als Mittelwert können wir etwa 6,9 bei 15^0 annehmen[314]).

b) Amorphes Zinndioxyd. Das amorphe Oxyd bildet sich beim Erhitzen des Zinns an der Luft. Wenn man den Siedepunkt des Zinns erreicht, fängt dieses mit heller Flamme zu brennen an, unter Bildung von sog. Zinnblumen, Flores stanni. Erhitzt man nur bis etwas oberhalb des Schmelzpunktes, so überzieht sich das Metall mit einer Haut von Zinnoxyd, dem noch Metall beigemischt ist (Zinnasche). Bei fortgesetztem Erhitzen setzt sich die graue Schicht zu SnO_2 um. Auch beim Erhitzen eines der Hydrate entsteht das Dioxyd, sowie beim Erhitzen des Stanno- oder Stannisulfids bezw. des Stannooxalats. Leitet man nach Austen[315]) einen Strom Kohlendioxyd in die siedende Lösung eines Stannats, so bildet sich gleichfalls SnO_2.

Über die chemischen Eigenschaften des Dioxyds ist zunächst zu bemerken, daß es sich durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium reduzieren läßt, benutzt man Magnesium, so tritt nach Winkler[316]) Explosion ein. Auch ein Gemisch von Kohle und Natriumcarbonat oder Borax, Cyankalium oder Kohlenoxyd reduzieren es in der Rotglühhitze[317]).

Saures Kaliumsulfat sowie konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure lösen das Dioxyd.

Verwendung. Wie oben bereits erwähnt wurde, wird das Dioxyd (Kassiterit) zur Gewinnung des Zinns verwendet; in Gestalt von Zinnasche benutzt man es als Poliermittel.

Hydrate des Zinnoxyds. In der Beschreibung der Hydrate des Zinnoxyds werde ich Engel folgen, der sich in neuerer Zeit speziell mit diesen Stoffen befaßt hat. Dem Zinnoxyd entsprechen Hydrate, von denen zwei, obwohl sie etwas verschiedene Eigenschaften haben, dieselbe chemische Zusammensetzung, H_2SnO_3, aufweisen. Die Entdeckung des zweiten dieser Hydrate, die wir Berzelius verdanken, lieferte das erste Beispiel zweier Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung in ihren Eigenschaften verschieden sind. Bei dieser Gelegenheit führte Berzelius[318]) die Bezeichnung isomer in die Wissenschaft ein.

Die eine dieser Säuren, die Zinnsäure, bildet sich, wenn man Zinnchlorid mit Basen behandelt. Dieser Säure entsprechen Salze, Stannate, von der allgemeinen Formel M_2SnO_3. Nach neueren Untersuchungen von Bellucci und Parravano[319]) soll aber den Stannaten die Formel $[Sn(OH)_6]M_2$ zukommen. Diese Autoren haben auch eine Anzahl Salze dieser Säure dargestellt, wobei sich ergab, daß viele der Formeln, die diesen Salzen von früheren Autoren gegeben waren, nicht richtig sind.

Diese Autoren bestimmten auch die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen des Kaliumstannats $[Sn(OH)_6]K_2$. Die äquivalente Leitfähigkeit (25°) ergibt sich aus folgender Tabelle:

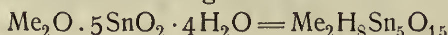
v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	97,5	105,5	112,9	122,6	134,8	155,5.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit nach verschiedenen Zeiten ergab folgendes:

v	nach 24 Std.	nach 72 Std.	nach 120 Std.	nach 168 Std.
32	108,0	114,0	119,5	119,7
64	115,8	130,5	136,5	136,4.

Es tritt also bei größeren Verdünnungen langsame Hydrolyse ein.

Die zweite Zinnsäure entsteht, wenn man Zinn mittels Salpetersäure oxydiert. Frémy gab ihr 1844 den Namen Metazinnsäure und wies 1848 nach, daß den Metastannaten die allgemeine Formel



$$Me_2O . 5SnO_2 \cdot 4H_2O = Me_2H_8Sn_5O_{15}$$

zukommt[320]).

Wird den beiden bisher genannten Zinnsäuren im Vakuum das Wasser entzogen, so entstehen die Säuren H_2SnO_3 bezw. $H_{10}Sn_5O_{15}$. Eine dritte Säure, die Parazinnsäure, die ein inneres Anhydrid der Metasäure zu sein scheint, entspricht der Formel $5SnO_2 \cdot 3H_2O$. Ihre Salze haben die Zusammensetzung $M_2O \cdot 5SnO_2 \cdot 2H_2O$.

Mit starken Basen geben die drei Hydrate Salze, in denen sie die Rolle von Säuren spielen; mit einer starken Säure, wie Salzsäure, geben sie nach Engel[321]) bezw. Zinnchlorid, Parazinnchlorid und Metazinnchlorid, und er gibt dementsprechend nachstehende Tabelle.

Säuren	an der Luft getrocknet	im Vakuum getrocknet	Kaliumsalze	Chloride
Zinnsäure	$H_2SnO_3 \cdot H_2O$	H_2SnO_3	$K_2SnO_3 \cdot H_2O$	$SnCl_4$
Metazinnsäure	$H_2Sn_5O_{11} \cdot 9H_2O$	$H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$	$K_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$	$Sn_5O_9Cl_2 \cdot 4H_2O$
Parazinnsäure	$H_2Sn_5O_{11} \cdot 7H_2O$	$H_2Sn_5O_{11} \cdot 2H_2O$	$K_2Sn_5O_{11} \cdot 2$ oder $3H_2O$	$Sn_5O_9Cl_2 \cdot 2H_2O$

Mehrere Hydrate, die von anderer Seite beschrieben werden, scheinen zweifelhaft[322]).

Zinnsäure, H_2SnO_3. Man erhält Zinnsäure: 1. Durch Fällung von $SnCl_4$ mittels Ammoniak oder Calciumcarbonat. Verwendet man zur Fällung die Alkalicarbonate, so entstehen nach Berzelius Stannate. 2. Durch Fällung von Stannaten mittels Salzsäure. Bei der Hydrolyse des Stanninitrats bildet sich gleichfalls Zinnsäure, aber vermischt mit der Metasäure. Bei der Hydrolyse des Stannichlorids[323]) geht dieses Salz nach Engel erst in das Chlorid der Metazinnsäure über. Die Säure, die so, speziell nach dem Sieden, erhalten wird, ist somit nicht, wie H. Rose[324]) meinte, reine Zinnsäure, sondern hauptsächlich Metazinnsäure.

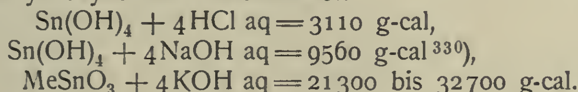
Physikalische Eigenschaften. Die Zinnsäure bildet einen Niederschlag, der sich bequem auswaschen läßt. Wird er schnell getrocknet durch Absaugen oder durch Kompression auf 300 Atm., so enthält er 32,7 Proz. Wasser und entspricht nach Engel der Zusammensetzung $SnO_2 \cdot 4H_2O$ oder $Sn(OH)_4 \cdot 2H_2O$. An der Luft getrocknet, enthält er etwa 22,5 Proz. Wasser, was der Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ entspricht[325]). Im Vakuum oder bei

100⁰ verliert er nochmals ein Molekül Wasser und hat dann[326]) die Zusammensetzung H_2SnO_3.

Chemisches Verhalten. Ist die Säure noch feucht, so löst sie sich in Salpetersäure, Schwefelsäure bezw. Salzsäure. Auch in Natriumhydroxydlösung ist sie löslich. Beim Trocknen der Säure tritt stets partielle Umsetzung in Metazinnsäure ein. Selbst unter Wasser findet diese Umsetzung statt; sie wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt[327]). Hieraus ergibt sich, daß die Zinnsäure in trockenem Zustande niemals rein ist. Diese Tatsache, die gewisse Autoren übersehen haben, gibt uns eine Erklärung für die häufigen sich widersprechenden Angaben über die Wirkungen der sogen. reinen Zinnsäure[328]).

Trocknet man die Zinnsäure bezw. die Metazinnsäure schnell im Vakuum, so enthält sie 10,7 Proz. Wasser. Überläßt man aber die Zinnsäure $Sn(OH)_4$ während mehrerer Tage sich selbst, so erhält man ein Produkt, das nach dem Trocknen im Vakuum nur 8 Proz. Wasser enthält und das sich auch nach sehr langer Zeit unverändert hält. Zusatz von Salzsäure führt die Umsetzung in ein Gemisch von Zinnchlorid und Metazinnchlorid herbei. Die Umsetzung der Zinnsäure in Metazinnsäure führt bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Gleichgewicht. Diese Tatsache erklärt den Unterschied in der Wassermenge, die in verschiedenen Verbindungen gefunden wurde, die einmal unter dem Namen Zinnsäure, ein anderes Mal unter dem Namen Metazinnsäure beschrieben wurden. Musculus[329]) nimmt an, daß die Zinnsäure sich allmählich kondensiert und dabei gewisse zwischenliegende Säuren bildet, bis Sn_5, aber Engel zieht aus Musculus' Versuchen den Schluß, daß die betreffenden Stufen nichts weiter als Gemische sind.

Die Wärmetönung bei der Einwirkung der Salzsäure bezw. des Natrium- und Kaliumhydroxyds auf Zinnsäure ist:



$$Sn(OH)_4 + 4HCl\,aq = 3110 \text{ g-cal},$$
$$Sn(OH)_4 + 4NaOH\,aq = 9560 \text{ g-cal}$$ [330]),
$$MeSnO_3 + 4KOH\,aq = 21300 \text{ bis } 32700 \text{ g-cal}.$$

Nach 24 Stunden (bei 15⁰) findet man 8000 g-cal; nach einer Stunde sieden 4000 g-cal (Vignon[331])).

Aus den letzten Zahlen schließt Vignon wie Musculus auf sukzessive Kondensation der Zinnsäure, während Engel meint, daß diese Zahlen sich geradesogut erklären lassen durch die Annahme einer direkten Umwandlung der Zinnsäure in Metazinnsäure, und daß demnach kein direkter Beweis vorliegt, daß solche Zwischenverbindungen tatsächlich existieren.

Metazinnsäure, $SnO_2 \cdot H_2O$. Als Metazinnsäure betrachtet man das bei der Einwirkung der Salpetersäure auf metallisches Zinn entstandene Produkt. Meistens aber ist es ein Gemisch von Zinnsäure und Metazinnsäure. Findet der Angriff des Zinns bei niederer Temperatur statt, so ist das Produkt hauptsächlich Zinnsäure; bei höherer Temperatur dagegen tritt die Metazinnsäure in den Vordergrund.

Zur Darstellung der reinen Metasäure fällt man die Lösung eines Metastannats mittels einer Säure. Zur Darstellung des Natriummetastannats löst man das Rohprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn in ein wenig Natronlösung, und setzt dem Gemisch überschüssige konzentrierte Natronlauge zu, die das Metastannat fällt, während das Stannat in Lösung bleibt.

Auch erhält man die Metasäure nach Engel u. a. durch Hydrolyse bei 60⁰ des Natriummetastannats; ferner durch Kochen einer verdünnten Zinn-

chloridlösung oder durch Kochen einer mit Salpetersäure versetzten Zinnchloridlösung[332]).

Chemisches Verhalten. Die in der Kälte aus einer Metastannatlösung gefällte Metazinnsäure ist gallertartig und hat die Zusammensetzung $SnO_2 \cdot 4H_2O$. Sie enthält demnach dieselbe Menge Wasser wie die durch Absaugen getrocknete Zinnsäure; in diesem Zustande löst sie sich in Ammoniak.

Dieses Hydrat verliert Wasser an der Luft, und nach Verlauf einer gewissen Zeit hat es dieselbe Zusammensetzung wie die Zinnsäure $SnO_2 \cdot 2H_2O$. Man könnte also schreiben: $H_2Sn_5O_{11} \cdot 9H_2O$. Wird das Hydrat unter Wasser aufbewahrt, so bleibt es lange (einige Monate) unverändert. Bei dem Trocknen im Vakuum enthält es noch 11 Proz. Wasser wie die Zinnsäure. Seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel[333]) $SnO_2 \cdot H_2O$.

In diesem Zustande bildet die Säure ein weißes Pulver und ist unlöslich in Wasser, in Ammoniak, sowie in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Salzsäure löst es; überschüssige Säure fällt nach Engel Metastannylchlorid. Heiße, konzentrierte Schwefelsäure löst das Pulver auf; es bildet sich, wenigstens teilweise, Stannisulfat, wobei sich durch Hydrolyse nach Allen gewöhnliche Zinnsäure bildet[334]).

Mit Basen gibt die Metazinnsäure Metastannate, die die allgemeine Formel $M_2O \cdot 5SnO_2 \cdot 4H_2O$ haben. Sie lassen sich nicht als Anhydride erhalten; hier tritt also das Umgekehrte ein, was bei den Stannaten stattfindet[335]).

Die Neutralisationswärme ist von Vignon[336]) bestimmt worden:

$H_2Sn_5O_{11} \cdot 9H_2O$ (an der Luft getrocknet) $+ 2KOH\,aq = 11500$ g-cal,
$H_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ (bei 110° getrocknet) $+ 2KOH\,aq = 10800$ g-cal,
(Die Säure in Wasser bei 250° erhitzt) $+ 2KOH\,aq = 5300$ g-cal.

Die Metasäure läßt sich auf verschiedenen Wegen zu Verbindungen der Zinnsäure umsetzen; so z. B. durch Schmelzen mit Pottasche, durch lange fortgesetztes Kochen in einer konzentrierten Pottaschelösung; durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure; durch Eindampfen zur Trockne mit Chlorwasserstoffsäure. Die in diesem letztgenannten Falle umgewandelte Menge nimmt mit der Zeit zu, ebenfalls mit dem Überschuß an Säure, sowie mit der Temperatur[337]). Ist Weinsäure zugegen, so tritt nach Ordway[338]) die Umwandlung nicht ein. Es scheint mir fraglich, ob hier nicht nur ein verzögernder Einfluß vorliegt.

Parazinnsäure, $5SnO_2 \cdot 3H_2O$. Berzelius hatte durch Erwärmen der Metazinnsäure in Wasser von 100° einen Stoff erhalten, den er β-Zinnsäure nannte, und welcher seitdem mit der Metasäure verwechselt wurde. Es bildete sich dann aber Parasäure. An der Luft getrocknet, enthält sie $8H_2O$ auf $5SnO_2$. Daß es sich hier aber nicht um eine Metasäure mit geringerem Wassergehalt handelt, beweist die Tatsache, daß $H_2Sn_5O_{11} \cdot 7H_2O$, im Vakuum getrocknet, in $5SnO_2 \cdot 3H_2O$ übergeht, während die Metasäure unter den nämlichen Verhältnissen die Zusammensetzung $SnO_2 \cdot H_2O$ hat. Außerdem aber findet nicht die Regeneration der Metasäure statt, wenn man sie mit Brom- oder Chlorwasserstoff behandelt und sie aus diesen Verbindungen in Freiheit setzt (es sei durch Hydrolyse oder durch die Einwirkung einer Säure bzw. einer Base), sondern es entsteht dann eine Säure, die 2 Mol. Wasser weniger enthält. Nach Engel hat das parazinnsaure Kalium die Formel $K_2O \cdot 5SnO_2 \cdot 2$ oder $3H_2O$.

Über Formiate, Acetate und Tartrate des Zinns liegen meines Wissens keine Angaben in der Literatur vor. Dagegen haben die Untersuchungen Rosenheims und seiner Schüler[378]) Näheres über die **Zinnoxalsäure** und ihre Salze ans Licht gebracht. Ältere Untersuchungen von Hansemann und Löwenthal[379]) hatten ergeben, daß frisch gefälltes Zinnsäurehydrat sich in einer Lösung von Oxalsäure in großen Mengen auflöste. Die gesättigte Lösung trocknet zu einer gummiähnlichen, nicht kristallisierenden, in Wasser löslichen Masse ein. Aus einer mit Zinnsäure nicht ganz abgesättigten Lauge erhielten sie eine in Blättchen kristallisierende Masse, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $6SnO_2 \cdot C_2O_3 \cdot 6H_2O$ stimmte. Dieser Formel nach scheint kein einheitlicher Stoff vorgelegen zu haben. Péchard[380]) hat später Verbindungen der Zinnsäure mit oxalsauren Salzen dargestellt, indem er die konzentrierten wäßrigen Lösungen von Oxalsäure und sauren Oxalaten mit frisch gefällter Zinnsäure sättigte. Aus der abgesättigten Lösung des Kaliumbioxalats erhielt er monokline, weiße Kristalle, deren Analyse ihn zu der Formel $K_2O \cdot SnO_2 \cdot 2C_2O_3 \cdot 7H_2O$ führte. Aus dem entsprechenden Bariumsalze will er durch Zersetzung mit Schwefelsäure die in verfilzten Nadeln kristallisierende freie Oxalzinnsäure erhalten haben. Rosenheims Untersuchungen führten indes zu anderen Resultaten. Die Zusammensetzung des Kaliumzinnoxalats ist $3K_2O \cdot 2SnO_2 \cdot 7C_2O_3 \cdot 5H_2O$. Es gelang nicht, ein entsprechendes Natrium- bezw. Ammoniumsalz darzustellen, dagegen wohl das Bariumsalz $2BaO \cdot SnO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 8H_2O$. Auch die Versuche, die freie Zinnoxalsäure darzustellen, scheiterten. Die obengenannten Salze verhalten sich wie komplexe Salze.

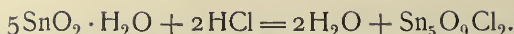
Oxychloride, Bromide und Jodide. Es sind in der Literatur mehrere Oxychloride der Stannireihe beschrieben worden; dieselben sind indes wahrscheinlich keine einheitlichen Stoffe[339]). Auch einige Oxybromide und Jodide sind beschrieben worden[340–341]).

Metastannylchlorid, $Sn_5O_4Cl_2 \cdot 4H_2O$. Auch hier möchte ich Engel in seiner Darstellung folgen, der sich besonders auf diesem Gebiete betätigt hat. Berzelius hatte bereits 1812 beobachtet, daß salzsaure Lösungen der Metazinnsäure sich qualitativ anders verhalten als die entsprechenden Lösungen der Zinnsäure. Andrerseits hat man festgestellt, daß die verdünnten Lösungen des Zinnchlorids nach einer gewissen Zeit die Eigenschaften der salzsauren Lösungen der Metazinnsäure aufweisen (Frémy, Rose, Löwenthal). Dementsprechend hat man die beiden Arten von Lösungen als Lösungen von α- bezw. von β-Chlorid bezeichnet.

Über die Ursache dieser Verschiedenheit in den Eigenschaften sind folgende Meinungen ausgesprochen worden:

1. Das β-Chlorid ist ein Polymeres des α-Produkts (Frémy, Musculus).
2. Das β-Chlorid ist nicht eine chemische Verbindung. Die sogenannte Lösung des β-Chlorids ist eine salzsaure Lösung der Metazinnsäure, ohne daß Verbindung zwischen den beiden Stoffen eintritt (Rose).
3. Das α-Chlorid entspricht einer amorphen Zinnsäure; das β-Chlorid dagegen einer kristallisierten[342]).
4. Das β-Chlorid ist eine Modifikation des α-Chlorids[343]).

Engel hat das β-Chlorid isoliert und dabei festgestellt, daß es Metastannylchlorid ist, d. h. daß ihm die Formel $Sn_5O_9Cl_2$ zukommt. Die Metazinnsäure, die in Gegenwart von starken Basen sich wie eine zweibasische Säure verhält, wirkt also den Säuren gegenüber wie eine zweisäurige Base.



$$5SnO_2 \cdot H_2O + 2HCl = 2H_2O + Sn_5O_9Cl_2.$$

Ältere, verdünnte Lösungen des Zinnchlorids enthalten dieselbe Verbindung, die sich durch Hydrolyse bildet. Bei erhöhter Temperatur verläuft die Hydrolyse schnell. Konzentrierte Lösungen des Zinnchlorids ändern sich nicht.

Zur Darstellung des Metastannylchlorids läßt man Salpetersäure (spez. Gew. 1,3 bis 1,4) auf metallisches Zinn einwirken und beugt dabei einer Temperaturerhöhung vor, da diese zur Bildung von Parazinnsäure führen würde. Zu 400 Gramm des so entstandenen Produkts gibt man 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 0,924). Es bildet sich eine gallertartige Masse, die mit 200 ccm Wasser verdünnt wird. Man filtriert und fällt mit einem Volumen Salzsäure, das der filtrierten Flüssigkeit gleich ist. Nachdem sich das Metastannylchlorid abgesetzt hat, wäscht man mit derselben soeben benutzten Salzsäure aus, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Das Produkt wird erst auf Tontellern, sodann an der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die anhängende Chlorwasserstoffsäure wird über Kalilauge entfernt.

Metastannylchlorid bildet durchsichtige, glasige Massen und enthält, je nachdem es in der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde, 9 bezw. 4 Molekeln Kristallwasser. Es löst sich in verdünnter Salzsäure. Die Lösung des Metastannylchlorids wird, im Gegensatz zu der des Zinnchlorids, durch Salzsäure gefällt.

Parastannylchlorid, $Sn_5O_9Cl_2 \cdot 2H_2O$. Die Parazinnsäure verbindet sich mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, ohne sich darin zu lösen. Trocknet man das Produkt auf einem Tonteller, so läßt es sich später wieder in Wasser auflösen. Dabei entsteht eine opaleszierende Lösung, die sich bald hydrolysiert. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird die Haltbarkeit erhöht. Bei größeren Salzsäurekonzentrationen tritt Fällung ein. Verdünnte Schwefelsäure ruft gleichfalls Fällung hervor, im Gegensatz zum Verhalten der Metastannylchloridlösungen. Nach Trocknen im Vakuum entspricht die Zusammensetzung des Parastannylchlorids der Formel $Sn_5O_9Cl_2 \cdot 2H_2O$.

Wird eine salzsaure Lösung von Metastannylchlorid sehr vorsichtig erwärmt, d. h. wird der Hydrolyse vorgebeugt, so zeigt sie nach dem Erwärmen die Eigenschaften einer Parastannylchloridlösung.

Stannisulfid, SnS_2. Zinndisulfid wurde früher als Malerfarbe (unechtes Malergold, Judengold, Aurum mosaicum oder musivum, Musivgold, d. h. Gold für Mosaikarbeit) benutzt (Kopp[344]). Werden salzsaure Lösungen von Metazinnsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man nach Gunner Jörgensen[345]) Niederschläge, die Mischungen von Metazinnsäure und ein wenig Disulfid sind. Im Anfang enthalten sie ein wenig Chlorwasserstoff. Beim Stehen nimmt der Schwefelgehalt zu, so daß sie sich zuletzt vollständig in Zinndisulfid umbilden lassen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist außerordentlich gering, und nimmt nach Jörgensen weit stärker ab, als sie es nach den Gesetzen der Kinetik tun sollte, weshalb man unter gewöhnlichen Verhältnissen Niederschläge erhält, deren Zusammensetzung sehr stark variiert, und deren Schwefelgehalt von der Schwefelwasserstoffkonzentration, der Zeit und der Temperatur, sowie auch, aber in entgegengesetzter Richtung, von der Salzsäurekonzentration abhängt. Zur Darstellung des Disulfids mischt man 12 Teile Zinn und 6 Teile Quecksilber mit 7 Teilen Schwefel und 6 Teilen Chlorammonium, und erhitzt das Gemisch langsam

bis zur Rotglut in einem langhalsigen Kolben. Man setzt das Erhitzen fort, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen; am Boden des Kolbens befindet sich dann eine Schicht des Sulfids (Proust[346]). Nach Kletzinsky[347]) führt folgender Weg zum Ziel: 4 Teile Zinnchlorür werden unter Zusatz von 2 Teilen Salzsäure in 20 Teilen Wasser gelöst; in diese Lösung leitet man Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein. Das so erhaltene Produkt wird gewaschen und getrocknet und liefert beim Erhitzen Disulfid.

Das Zinnsulfid bildet hexagonale, goldfarbene feine Schuppen, die sich graphitartig anfühlen. Seine Dichte ist als Mittel von vielen Bestimmungen auf etwa 4,51 bei 15^0 zu setzen.

Regnault[348]) bestimmt die spez. Wärme zu 0,1193 zwischen 12^0 und 95^0.

Was die chemischen Eigenschaften des Sulfids betrifft, so sei hier nur hervorgehoben, daß Salzsäure sowie Salpetersäure es nicht angreifen; Königswasser dagegen oxydiert es.

Die Alkalien lösen es unter Bildung eines Gemisches von Stannaten (M_2SnO_3) und Sulfostannaten (M_2SnS_3). Mit den Schwefelalkalien bilden sich Sulfostannate[349]).

Die Verwendung des Musivgoldes wurde bereits oben besprochen. Bringt man es auf Metallflächen, so lassen sich verschiedene Nuancen erzielen, je nach der Dicke der Schicht[350]).

Sulfozinnsäure. Wie SnS_2 der Verbindung SnO_2 entspricht, so entspricht den Verbindungen H_2SnO_3 die Säure H_2SnS_3, die Sulfozinnsäure. Sie bildet sich, wenn man in eine schwach saure Lösung von Zinnchlorid einen Strom Schwefelwasserstoff einleitet, oder wenn man ein Sulfostannat mittels Salzsäure zerlegt. Dann ist der Säure aber oft Zinnsäure beigemischt (Barfoed). Nach dem Trocknen enthält das gelbe Produkt, das in Wasser und in verdünnter Lösung praktisch unlöslich ist, 2 Molekeln Wasser, die es beim Erwärmen verliert. Von Salzsäure wird es in der Wärme aufgenommen. In den Alkalien löst es sich gleichfalls und liefert dann ein Gemisch von Stannaten und Sulfostannaten. Letztere bilden sich gleichfalls, wenn man es mit Schwefelalkalien in Lösung zusammenbringt. Man hat versucht, die Sulfozinnsäure H_2SnS_3 herzustellen, und nach Kühn[351]) soll sie sich bilden, wenn man Sulfostannate mittels Essigsäure fällt, und zwar als brauner Niederschlag.

Zinnjodosulfid. Eine Verbindung von der Zusammensetzung SnS_2J_4 (Beleganalysen fehlen!) will Schneider[306]) erhalten haben durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Zinnsulfid mit 2 Mol. Jod im Kohlensäurestrom. Es entsteht ein gelbrotes kristallinisches Sublimat, das sich in Chloroform oder CS_2 ohne Zersetzung löst. Beim Verdampfen der Lösung entstehen Kristalle von der Farbe des doppeltchromsauren Kalis. Wasser zerlegt die Verbindung in HJ, SnO_2 und Schwefel. Nähere Untersuchungen fehlen.

Stannisulfat, $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Nach Ditte[352]) läßt dieses Salz sich darstellen, indem man frisch bereitete Zinnsäure in verdünnter Schwefelsäure auflöst. Beim Eindampfen bilden sich zuerst kleine, durchsichtige, farblose Nadeln, später Rhomboeder, denen die Formel $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ zukommt. Auch ein basisches Sulfat, sowie ein der Metazinnsäure entsprechendes Sulfat ist von Ditte beschrieben worden.

Stanninitrat. Hierüber ist das bei Stannonitrat Gesagte S. 575 nachzulesen.

Literatur.

(Revidiert von Dr. Th. Strengers.)

1) v. Baer, Arch. f. Anthropologie **9**, 263, 1876.

2) Kopp, Geschichte d. Chem. **4**, 125, 1847. [Leipzig 1797.

3) Beckmann, Beitr. z. Geschichte d. Erfindungen. IV. Bd., 3. Stück, S. 326ff.

4) Num. 31, 22; Jes. 1, 25; Ezech. 22, 18 u. 20; 27, 12; Zach. 4, 10.

5) Alex. v. Humboldt, Kosmos **2**, 409, Stuttgart und Augsburg 1847.

6) Weber, Dtsch. Monatsschr. 1833, 670.

7) O. Schrader, 1883. Siehe a. speziell die 2. Aufl. desselben Werkes 1890.

8) Reyer, Zinn, S. 233. Berlin 1881.

8a) Diergart, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **61**, 497, 1900.

9) Plinius, Nat. hist. **4**, 22.

10) Vgl. a. Phillips, Sill. Amer. Journ. of Science (2) **8**, 96 u. 258, 1849.

11) Reuvens u. Leemans, Papyrus grecs du Musée d'Antiquités de Leyde, édités, avec une traduction latine, notes, index et planches par C. Leemans, directeur du musée. Tome II, publié à Leyde, au musée et chez E. J. Brill, 1885.

12) Reyer, Zinn, S. 233. Berlin 1881.

13) Posewitz, Die Zinninseln im Indischen Ozean. Separatabdr. a. d. Mitteilungen a. d. Jahrb. d. k. ungar. geol. Anstalt **7**, 155, 1885; **8**, 59, 1886.

14) B. Neumann, Die Metalle. Halle 1904, speziell S. 236ff.

15) Crawford, Asiatic Journ. **19**, dtsch. Übers. 1821.

16) Vgl. Otte, Glockenkde. 1858.

17) Muchar, Geschichte d. Herzogt. Steiermark **8**, 51.

18) L. Beck, Geschichte d. Eisens **1**, 891, 1884.

19) Geschichte d. Eisens **1**, 459 u. 891, 1884.

20) Forbes, Phil. Mag. (4) **30**, 139, 1865.

21) Becke, Mineral. Mittlgn. 1887, 3.

22) Max Braun, Neues Jahrb. f. Min. 1877, 498.

23) Jaarboek voor het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië; seit 1872 erschienen, wo sich eine ausgedehnte Literatur über Zinnerz findet. Generalregister 1872—1881 u. 1882—1899; ferner D. de Loos, Tin (Haarlem ohne Jahreszahl). Uitgave van het Koloniaal-Museum te Haarlem.

24) Berzelius, Compt. rend. **9**, 164, 1839; Lieb. Ann. d. Pharm. **31**, 240, 1839.

25) Will, Lieb. Ann. **61**, 192, 1847.

26) Keller, Journ. f. prakt. Chem. **40**, 442, 1847.

27) Ludwig, Arch. f. Pharm. (2) **5**, 1, 145.

28) v. Kerckhoff, Journ. f. prakt. Chem. **43**, 350, 1848.

29) Jaarboek voor het Mijnwezen **1**, 1, 1872.

30) Louis, Mining Industry **5**, 533, 1896.

31) Vgl. Ztschr. f. Elektroch. **6**, 245, 1899. [Metallurgie **1**, 818.

32) Stölzel, Handbuch der chem. Technologie **7**, Braunschweig 1863—1886;

33) v. d. Plaats, Compt. rend. **100**, 52, 1885.

34) Stölzel, Dingl. polyt. Journ. **155**, 124, 1860. [1905, S. 254.

35) E. Merck, Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Darmstadt

36) Siehe a. speziell Analytische Bestimmung von Zinn und Antimon von Laurent Parry, Leipzig 1906.

37) Richards, Berl. Ber. **40**, 2767, 1907; Ernst Cohen u. E. Goldschmidt,

Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 225, 1905; Dormaar, Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 349, 1907; Foerster u. Wolf, Ztschr. f. Elektroch. **13**, 205, 1907; Sand, ibid. **13**, 326, 1907.

38) Bongartz u. Classen, Berl. Ber. **21**, 2900, 1888.

39) Kahlbaum, Roth u. Siedler, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 177, 1902.

40) Schüller, Wied. Ann. **18**, 317, 1883; Ztschr. f. anorg. Chem. **37**, 69, 1903.

41) Krafft, Berl. Ber. **36**, 1690, 1903; vgl. a. Demarçay, Compt. rend. **95**, 183, 1882.

42) Réaumur, L'histoire et mémoires de l'Académie des Sciences de 1725, S. 102 (gedruckt 1727).

43) Siehe über Weißblechfabrikation und deren Geschichte: L. Beck, Geschichte des Eisens 1884—1892, wo sich auch statistische Angaben befinden. Hans Mennicke, Zur Verwertung speziell der Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen in Bd. 7 (No. 11) von Felix B. Ahrens, Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr., Stuttgart 1902 u. Mennicke, Elektroch. Ztschr. **13**, 258, 1906; **14**, 8, 25, 54, 1907.

44) Patenko, Arch. de Physiologie normale et pathologique (3) **7**, 33, 1886.

45) Dommes, Allgem. med. Centralztg., **67**, 1231, 1898.

46) Lehmann, Arch. f. Hygiene **45**, 88, 1902.

47) Schieveen-Borgman, Nederlandsch Tijdschr. voor Pharm. **8**, 140, 1896.

48) Vauquelin, Ann. de chim. et de phys. (1) **32**, 243, 1800.

49) Sackur, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **20**, 512, 1904; **22**, 187, 205, 1905; nach Ztschr. f. Elektroch. **10**, 522, 1904. [1887.

50) Ältere Literatur vgl. Wolffhügel, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **2**, 112,

51) Vgl. z. B. Pfanhauser, Neuerungen u. Änderungen; Beil. z. 3. Aufl. meines Buches: Anleitung zur galvanischen Metallplattierung. Teschen 1896.

51a) Siehe dagegen a. Bancroft, Journ. physic. Chem. **9**, 277, 1905.

52) Mylius u. Fromm, Berl. Ber. **27**, 630, 1894; vgl. a. Spring, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 536, 1888; **15**, 65, 1894; Roberts Austen, Phil. Transactions Roy. Soc. **187**, 383, 1896; Proc. Roy. Soc. **67**, 101, 1900; Foerster, Naturwissenschaftl. Rundschau **9**, 453, 465, 493, 505, 517, 1894.

53) O. L. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. **52**, 428, 1851.

54) Fritzsche, Berl. Ber. **2**, 112, 540, 1869; Mém. de l'Acad. de Pétersbourg [7] **15**, 5, 1870; Compt. rend. **46**, 1106, 1868; Phil. Mag., [4] **38**, 207, 1869.

55) Lewald, Dingl. Polyt. Journ. **196**, 369, 1870; das Ausland **43**, 71, 1870.

56) Rammelsberg, Berl. Ber. **3**, 724, 1870.

57) Oudemans, Processen Verbaal d. Koninkl. Akad. van Wet. te Amsterdam, 28. Oktober 1871.

58) Walz, Dtsch. Industrieztg. 1872, S. 468; Wagners Jahresber. 1873, S. 207.

59) Petri, Wied. Ann. **2**, 304, 1877.

60) Schertel, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 322, 1879.

61) Rammelsberg, Monatsb. Königl. Preuß. Ak. d. Wiss., Berlin 1880, S. 225.

62) Markownikoff, Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. 1881, S. 358; Bull. de la Soc. chim. de Paris (2) **37**, 347, 1882.

63) Emeljanow, Kongr. russ. Naturf. u. Ärzte zu St. Petersburg. Ref. in der Chem.-Ztg. 1890, 1. Hälfte, S. 145. [Ztg. **16**, 1197, 1892.

64) Hjelt, Öfversigt af Finska Vetensk. Soc. Förhandlingar **32**, 107, 1890; Chem.-

65) Hoveeler, Chem.-Ztg. **16**, 1892, 339.

66) Stockmeier, Verh. d. Gesellsch. dtsch. Naturf. u. Ärzte, Nürnberg II[1], 1893, S. 97.

67) Schaum, Habilitationsschr., Marburg 1897; Lieb. Ann. **30**, 18, 1899, Ernst Cohen (Note 60); s. a. Lehmann, Molekularphysik **1**, S. 182, 1888.

68) Ernst Cohen u. v. Eyk, Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 601, 1899; **33**, 57, 1900; **35**, 588, 1900; **36**, 523, 1901; **48**, 243, 1904; Ernst Cohen u. E. Goldschmidt, **50**, 225, 1905; Ernst Cohen, Chem. Weekblad **2**, 450, 1905; Ztschr. f. Physik. Chemie **63**, 625, 1908. [d. Natur **1**, 737, 1906.

68a) Vgl. R. Brauns, Warum sind Zinngeräte aus der Bronzezeit selten? Aus

69) von Foullon, Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1881, S. 237; Jahrb. d. kk. geol. Reichsanst. 1884, S. 367.

70) Ernst Cohen u. E. Goldschmidt, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 225, 1905.

71) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1880, S. 225; Handb. d. kristall. physik. Chemie, Leipzig 1881, S. 144. [186, 1880.

72) Trechmann, The mineralogical Magazine and Journ. of the miner. Soc. **3**,

73) Vgl. a. Kalischer, Berl. Ber. **15**, 702, 1883.
74) Werigin, Lewkojeff u. Tammann, Drud. Ann. **10**, 647, 1903.
74a) v. Haßlinger, Sitz.-Ber. Wiener Akad. Naturw. Math. Klasse CXVII, IIb. Juni 1908. Zitat nach Separatabdruck.
74b) H. Goldschmidt u. Eckardt, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 385, 1906.
75) Vgl. Böttger, Grundriß der qualitativen Analyse, Leipzig 1902, S. 48 ff.; Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 3. verm. Aufl., Leipzig 1901, S. 166 ff.
76) Abegg u. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 453, 1899; Amer. chem. Journ. **28**, 220,. 1904; Locke, Amer. chem. Journ. **27**, 455, 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 58, 1903; Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Videnskabsselskabets Skrifter I, Math.-naturw. Kl., 1902, No. 12, Christiania; Z. anorg. Chem. **39**, 330, 1904. Rudorf, Das Periodische System, Hamburg 1904, S. 178.
77) Sackur, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 193, 1894; Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamte **20**, 512, 1904.
78) Vgl. z. B. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr. **8**, Stuttgart 1903.
78a) Neumann, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 193, 1894.
78b) Sackur, Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamte **20**, 512, 1904.
78c) Wilsmore, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 253, 1900; vgl. a. Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 582, 1887; Magnanini, Rend. Acc. Lincei **6**, 182, 1890.
79) Faraday, vgl. Ostwalds Klass. d. exakten Wissensch. No. 87. Leipzig.
80) Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Arbeiten gab Richard Lorenz in „Die Elektrolyse geschmolzener Salze", Halle 1905—1906, 3 Bde.
81) Siehe z. B. Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle 1897; Classen, Quant. Anal. durch Elektrolyse. Berlin 1908. 5. Aufl.; Smith, Electrochemical Analysis. 3. Ed., Philadelphia 1902.
82) v. der Sleen, Privatmitteilung.
83) Calvert u. Johnson, Journ. Chem. Soc. **19**, 435, 1866; Muir u. Robs, Chem. News **45**, 69, 1882; Basset, ibid. **53**, 172, 1886; Heumann u. Köchlin, Berl. Ber. **15**, 416, 1882; Divers u. Shimidzu, Journ. Chem. Soc. **47**, 636, 1885; Weber, Journ. f. prakt. Chem. (2) **26**, 121, 1882.
84) Wilsmore, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 253, 1900.
85) Vgl. z. B. Böttger, Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen, Leipzig 1902; Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie, 3. vermehrte Aufl., Leipzig 1901. Seite 166 ff.
86) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.
86a) Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. **147**, 145, 1857.
87) Hempel, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 22, 1898.
88) Vgl. H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1899, S. 88 ff.
89) Spring, Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique (Classe des Sciences) No. 12, 1066, 1903; Journ. de chim. phys. **1**, 593, 1903; Kahlbaum, Verh. d. Naturforsch. Gesellsch. in Basel **15**, Heft 1 (Zitat nach Separatabdr.); Kahlbaum, Roth u. Siedler, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 177, 1902; Stas, Oeuvre posthume, mém. de l'Acad. royale de Belgique **49**, 1892; Grunmach, Wied. Ann. **67**, 227, 1899.
90) Ernst Cohen, Allotropiëen. Rede, gehouden te Utrecht 1904; s. a. Ztschr. f. Elektroch. **12**, 589, 1906.
91) Borchers, Die Beziehungen zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht. [Halle 1904.
92) Ernst Cohen u. E. Goldschmidt, Chem. Weekblad **1**, 437, 1903/04; Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 225, 1905.
93) Jaeger u. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abhandl. d. phys.-tech. Reichsanst. [**3**, 269, 1900.
94) Siehe 92.
95) Siehe 60.
96) Siehe 61.
97) Siehe 64.
98) Siehe 66.
99) Siehe 72.
100) Nieß u. Winkelmann, Wied. Ann. **13**, 43, 1881.

101) Chandler u. Wrightson, Ann. de chim. et de phys. **30**, 5, 1885.

102) E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**, 561, 1882.

103) Vicentini u. Omodei, Atti della R. Acc. della Scienze di Torino **22**, 712, 1886; ibid. **22**, 28, 1886; ibid. **23**, 38, 1887; Rendic della R. Acc. dei Lincei (4) **3**, 2 Sem. 235, 1887.

104) Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125, 1869; Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.

105) Matthiessen, Proc. Roy. Soc. **15**, 220, 1866; Pogg. Ann. **130**, 50, 1867; Phil. Mag. (4) **32**, 472, 1866; s. a. Lavoisier u. La Place, Schweigg. Journ. **25**, 355, 1819; Kopp, Lieb. Ann. **81**, 1, 1852; Ann. de chim. et de phys. (3) **34**, 338, 1852; Phil. Mag. (4) **3**, 268, 1852; Voigt, Wied. Ann. **49**, 697, 1893.

106) Siehe 103.

107) Heycock u. Neville, Journ. chem. Soc. **57**, 376, 1890; vgl. andere Werte in den phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Berlin 1905, S. 266.

108) Bogadorow, vgl. Ztschr. f. anorg. Chem. **4**, 474, 1893.

109) Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 54, 1904.

110) Kahlbaum, Verh. d. Naturforsch. Gesellsch. in Basel **15**, Heft 2. Zitat nach Separatabdr. Siehe a. Moissan u. O' Farelley, Compt. rend. **138**, 1659, 1904.

111) Rudberg, Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1829, 157; Pogg. Ann. **19**, 125, 1830.

112) Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **24**, 129, 1848; Pogg. Ann. **76**, 426, 1849.

113) Person, Pogg. Ann. **76**, 426; 586, 1849.

114) Spring, Bull. Acad. Roy. de Belgique (3) **11**, 355, 1886.

115) Pionchon, Ann. de chim. et de phys. (6) **11**, 33, 1887.

116) Mazzotto, Mem. del R. Ist. Lombardo **16**, Serie 3, 1, 1891.

117) Robertson, Journ. chem. Soc. **81**, 1233, 1902.

117a) Die Messungen von F. Glaser, Metallurgie **1**, 102, 1904, können hier außer Betracht bleiben, da sie ziemlich roh sind.

117b) J. Meyer, Verhandl. der Gesellsch. dtsch. Naturf. u. Ärzte zu Meran 1905, III S. 94.

118) Guldberg, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 231, 1887; vgl. a. Rudorf, Das periodische System, Hamburg u. Leipzig 1904, S. 135.

119) Vgl. a. Schüz, Wied. Ann. **46**, 177, 1892; Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1, 1870; Bede, Mém. couronnés de l'Acad. de Belgique **27**, 1855; Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **37**, 107, 1884; Bartoli u. Stracciati, Atti della R. Acc. dei Lincei Rend. (4) **1**, 541, 573, 1884/85; Bull. mens. dell' Acc. Giovenia fasc. **18**, 25, 1891; Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **24**, 129, 1848; Pogg. Ann. **76**, 426, 586, 1849; Pionchon, Ann. de chim. et de phys. (6) **11**, 33, 1887; Compt. rend. **103**, 1122, 1886; Voigt, Wied. Ann. **49**, 709, 1893; Spring, Bull. Acad. de Belgique (3) **11**, 355, 1886.

120) Siehe 93.

121) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422, 1881.

122) Bède, Fortschr. d. Physik **11**, 379, 1855.

123) Behn, Ann. der Phys. (4) **1**, 257, 1900; vgl. ältere Messungen von Schüz, Wied. Ann. **46**, 177, 1892.

124) Vgl. 113, 114, 115, 122. Die von Glaser, Metallurgie **1**, 103, 1904, erhaltenen Werte sind ziemlich roh.

125) Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1, 1870; s. a. gesammelte Abhdlgn. von Robert Bunsen, Leipzig 1904, **3**, 471.

126) H. F. Weber, Repertorium **17**, 124, 1881; Wied. Ann. **10**, 472, 1880.

127) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **13**, 406, 1881.

128) Berget, Compt. rend. **110**, 76, 1890.

129) L. Lorenz, Vidensk. Selsk. Skriften nat. og. math. Afd. Kopenhagen (6) **2**, 37, 1881/86; Wied. Ann. **13**, 422, 582, 1881.

130) Wiedemann, Pogg. Ann. **108**, 393, 1859; Ann. de chim. et de phys. (3) **58**, 126, 1860; Phil. Mag. (4) **19**, 243, 1860.

131) Holborn u. Wien, Ztschr. Ver. Dtsch. Ingen. **40**, 45, 1896. Referat: Beibl. **20**, 770 u. 869, 1895. In dieser Abhandlung findet sich eine vollständige Zusammenstellung der älteren Literatur über diesen Gegenstand.

132) Jaeger u. Diesselhorst, Wissenschaftl. Arb. d. phys.-techn. Reichsanst. **3**, 269, 1900.

133) Dulong, Compt. rend. **7**, 871, 1838.

134) Andrews, Phil. Mag. (3) **32**, 321, 1848; Pogg. Ann. **75**, 27, 1848.

135) Andrews, vgl. a. Woods, Phil. Mag. (4) **4**, 370, 1852.
136) Thomsen, Thermochem. Untersuch., Leipzig 1883, **3**, 327.
137) van Heteren, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 127, 1904.
137a) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 501, 1893.
137b) von Wogau, Ann. d. Phys. (4) **23**, 345, 1907.
138) Benoit, Études expérimentales sur la résistance electrique sous l'influence de la température. Paris 1873. Compt. rend. **76**, 342, 1873; Carls Repertorium **9**, 55, 1873; Phil. Mag. (4) **45**, 314, 1873.
139) Mascart, Journ. de physique (2) **3**, 230, 1884.
140) H. F. Weber, Monatsber. Königl. Pr. Ak. d. Wiss., Berlin 1880, 457; Vierteljahrsschr. der Naturf. Gesellschaft in Zürich **25**, 161, 1880.
141) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **13**, 406, 1881.
142) Oberbeck u. Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887.
143) L. Lorenz, Vidensk. Selsk. Skr. nat. og. math. Afh. Kopenhagen (6) **2**, 37, 1881/86; Wied. Ann. **13**, 422, 582, 1881.
144) Vicentini u. Omodei, Atti della R. Acc. della Science di Torino **25**, 30, 1889; Nuov. Cim. (3) **27**, 204, 1890.
145) Berget, Compt. rend. **110**, 76, 1890.
146) Vassura, Nuov. Cim. (3) **31**, 25, 1892.
147) Jaeger u. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanst. **3**, 269, 1900.
148) Vgl. Tammann, Kristallisieren nnd Schmelzen, Leipzig 1903, S. 26.
149) Faraday, siehe die deutsche Übersetzung in Ostwalds Klass. der exakten Wissenschaften, No. 87, § 791 u. 819, 1897.
150) Richard Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905—1906, 3 Bde., speziell Bd. 2.
151) Hittorf, Ostwalds Klass. der exakten Wissenschaften No. 23, S. 56, 1891.
152) Siehe 147.
153) Noll, Wied. Ann. **53**, 874, 1894.
154) Drude, Wied. Ann. **36**, 532, 1889; **39**, 481, 1890; **42**, 186, 1891; vgl. a. Recueil de données numériques par la Soc. franç. de Physique. Optique par H. Dufet 1898 bis 1900.
155) Haughton, Phil. Trans. **153**, 81, 1863; Voigt, Wied. Ann. **23**, 102, 1884.
156) Quincke, Pogg. Ann. (Jubelbd.) 1874, S. 336.
157) Ghira, Atti R. Acc. Lincei (5) **3**, (1. sem.) 332, 1894.
158) Bottone, Pogg. Ann. **150**, 644, 1873.
159) Vgl. a. Carnelley, Phil. Mag. (5) **29**, 97, 1890; Rydberg, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 353, 1900; Rudorf, Das periodische System, Hamburg u. Leipzig 1904, S. 181 ff.
160) Sutherland, Phil. Mag. (5) **32**, 31, 215, 524, 1891.
161) Schäfer, Ann. d. Phys. (4) **5**, 220, 1901 u. ibid. (4) **9**, 665, 1902.
162) Masson, Pogg. Ann. **103**, 272, 1858; Phil. Mag. (4) **13**, 533, 1857.
163) Gerosa, Atti della R. Acc. dei Lincei (4) **4** (1) 127, 1888.
164) Marignac, Ann. des Mines (5) **12**, 1857.
165) Frémy, Ann. de chim. et de phys. (3) **47**, 1, 1856.
166) R. Wagner, Berl. Ber. **19**, 896, 1886; vgl. a. Frémy, Ann. de chim. et de phys. (3) **47**, 1, 1856.
167) Siehe 165.
168) H. Biltz u. V. Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 184, 1888.
168a) Mc Crae, Wied. Ann. **55**, 95, 1895.
169) Castoro, Gazz. chim. ital. **28** I, 317, 1898.
170) Eykman, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 497, 1889.
171) Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 254, 1900; vgl. a. 80.
171a) Siehe Richard Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, **2**, 77.
172) Young, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 21, 1901.
173) Engel, Bull. Soc. chim. de Paris (2) **50**, 96, 1888.
174) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. physic. Chem. **3**, 12, 1899.
175) Graetz, Wied. Ann. **40**, 18, 1890.
176) Thomsen, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen,

Stuttgart 1906, S. 207; s. a. Thomsens thermochemische Untersuchungen (4 Bde.) Leipzig 1882—1886. [1841.

176a) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **1**, 129, 1841; Pogg. Ann. **53**, 243,

177) Scheurer-Kestner, Compt. rend. **50**, 50, 1860; Journ. f. prakt. Chem. **79**, 219, 1860.

178) Gerlach, Dingl. polyt. Journ. **186**, 131, 1867.

179) Ditte, Compt. rend. **97**, 42, 1883; Engel, Compt. rend. **106**, 1398, 1888.

180) Engel, Ann. de chim. et de phys. (6) **17**, 338, 1889.

181) Michel u. Krafft, Ann. de chim. et de phys. (3) **41**, 478, 1854.

182) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 289, 1889; ibid. **4**, 189, 1889.

183) Penny, Journ. chem. Soc. **4**, 239, 1852.

184) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 253, 1869.

185) Laszczynsky, Berl. Ber. **27**, 2285, 1894.

186) Naumann, Berl. Ber. **37**, 4328, 1904.

186a) Bancroft, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 228, 1894.

186b) Neumann, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 193, 1894.

186c) Ihle, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 577, 1896; **22**, 114, 1897; vgl. a. Peters, ibid. **26**, 193, 1898; Schaum, Sitzgsber. d. Gesellsch. zur Beförderg. d. Naturw. in Marburg No. 7, 1888; Fredenhagen, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 396, 1902; Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 540, 1892; Bredig, Eders Jahrb. f. Photogr. 1895, S. 19; Luther, Ztschr. f. physik. Chem. **34**, 488, 1900; **36**, 385, 1901.

187) Dumreicher, Sitz.-Ber. K. akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Klasse **82**, II, 560, 1881; Divers u. Haga, Journ. chem. Soc. **47**, 623, 1885. [297, 1902.

188) S. W. Young, Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 119, 450, 1901; s. a. ibid. **24**,

189) Vgl. a. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 473, 1860.

190) Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. **16**, 546, 1895; Kahlenberg, Journ. Amer. chem. Soc. **16**, 314, 1894; van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig u. Amsterdam 1896, S. 115.

191) Siehe 173.

192) Remsen u. Richardson, Amer. chem. Journ. **14**, 89, 1892.

193) Marignac, Ann. des Mines (5) **12**, 1, 1857.

194) Persoz, Ann. de chim. et de phys. (2) **44**, 315, 1830.

195) Ditte, Ann. de chim. et de phys. (5) **27**, 145, 1882.

196) Freyer u. Victor Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 1, 1892.

196a) Berthelot, Thermochimie, Paris 1897, **2**, 156.

197) Raÿmann u. Preis, Lieb. Ann. **223**, 323, 1884.

198) Remsen u. Richardson, Amer. chem. Journ. **14**, 89, 1892.

199 Siehe Boullay, Note 199a.

199a) Personne, Compt. rend. **54**, 216, 1862; Boullay, Ann. de chim. et de phys. (2) **34**, 337, 1827; Henry, Phil. Trans. **135**, 363, 1845.

200) S. W. Young u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **19**, 515, 1897.

201) Dünhaupt, Amer. Chem. and Pharm. **86**, 374, 1853.

202) S. W. Young, Journ. Amer. chem. Soc. **19**, 851, 1897.

203) Cattaneo, Rend. Acc. dei Lincei (5) **2**, (1. Sem.) 295, 1893.

204) Boullay, Ann. de chim. et de phys. (2) **34**, 337, 1827.

205) Henry, Phil. Trans. **135**, 363, 1845, wo man auch die ältere Literatur findet.

206) Liebig, Lieb. Ann. **95**, 116, 1855; Vogel, N. Jahrb. d. Pharm. **4**, 193, 1855; Ditte, Compt. rend. **94**, 792, 864, 1114, 1882; Varenne, ibid. **89**, 360, 1879; Roth, Lieb. Ann. **60**, 214, 1846; Böttger, ibid. **29**, 87, 1839.

207) Sandall, Journ. f. prakt. Chem. **14**, 254, 1838.

208) Schaffner, Lieb. Ann. **51**, 168, 1844.

208a) Hantzsch, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 289, 1902.

208b) Heinrich Goldschmidt u. Eckardt, Ztschr. f. physik. Chem. **56**, 385, 1906.

208c) Koelichen, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 129, 1900.

208d) Ditte, Ann. de chim. et de phys. (5) **27**, 145, 1882.

209) Mourlot, Ann. de chim. et de phys. (7) **17**, 510, 1899. Nähere Angaben bei Clarke, Constants of Nature, Washington 1888, 1790.

210) Ditte, Compt. rend. **96**, 1790, 1883.

211) Guinchant, Compt. rend. **134**, 1224, 1902.

211a) Spring, Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 553, 1895.
212) Ditte, Compt. rend. **97**, 42, 1883.
213) Farup, Teknisk Ugeblad **55**, 29. Mai 1908. Zitat nach Separatabdruck.
214) Degens, Dissertation, Delft 1908.
215) Siehe 209.
216) Basset, Chem. News **53**, 172, 1886.
217) Marignac, Compt. rend. **45**, 650, 1857.
218) Compt. rend. **96**, 1792, 1883.
219) Siehe 218.
220) Weber, Journ. f. prakt. Chem. (2) **26**, 121, 1882.
221) C. H. H. Walker, Journ. chem. Soc. **63**, 845, 1893, wo auch ältere Literaturangaben zu finden sind.
222) Ruff u. Plato, Berl. Ber. **37**, 673, 1904.
223) Marignac, Ann. des Mines (5) **15**, 221, 1859.
224) Marignac, Ann. des Mines (5) **15**, 221, 1859.
225) Richard Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 44, 1895.
226) Hensgen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **9**, 301, 1890. Andere Methoden findet man bei: Heumann u. Köchlin, Berl. Ber. **15**, 416, 1882; Goldschmidt, Chem. Zentralbl. 1881, 489; Watts u. Bell, Journ. chem. Soc. **33**, 442, 1878; v. Kraskowitz, Pogg. Ann. **35**, 518, 1835; Bronner, Dingl. polyt. Journ. **209**, 77, 1873.
226a) Schükarew, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 76, 1891.
227) Besson, Compt. rend. **109**, 940, 1889.
228) Thorpe, Journ. chem. Soc. **37**, 327, 1880.
228a) Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **43**, 385, 1903.
229) Young, Journ. chem. Soc. **59**, 911, 1891.
230) Pierre fand 115,4° bei 753,1 mm; Dumas 120° bei 767 mm; Andrews 112,5° bei 752 mm; Haagen 112,0° bei 754,9 mm.
231) Young, Phil. Mag. (5) **50**, 291, 1900.
232) Young, Phil. Mag. (5) **34**, 503, 1892; Mathias, Compt. rend. **115**, 35, 1892; Young, Phil. Mag. (5) **33**, 153, 1892.
233) Thorpe, Journ. chem. Soc. **37**, 327, 1880.
234) Pierre, Ann. de chim. et de phys. (3) **20**, 1, 1847.
235) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **9**, 322, 1843.
236) Regnault, Mém. de l'Acad. des Sciences de l'Inst. Imp. de France **26**, 203, 1862.
237) Regnault, Mém. de l'Acad. des Sciences de l'Inst. Imp. de France **26**, 912 u. 913, 1862.
238) Andrews, Quarterly Journ. chem. Soc. **1**, 27, 1849.
238a) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Leipzig 1883, **3**, S. 327.
239) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867. Haagen fand das spez. Gew. bei 20° gleich 2,2328. Dieser Wert ist zur Berechnung des spez. Wirkungsvermögens benutzt worden.
240) Bichat, Compt. rend. **88**, 710, 1879.
241) Smirnoff, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 373, 1907.
242) Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 218, 1900.
243) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 337, 1859; Ostwalds Klass. der exakten Wissensch. No. 23, S. 56, 1891; vgl. a. Dittenberger u. Dietz, Wied. Ann. **68**, 853, 1899.
244) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Leipzig 1883, **3**, S. 321.
245) Loomis, Wied. Ann. **60**, 523, 1897.
246) Von historischem Interesse sind die Beobachtungen von Faraday, Buff, Bleekrode, Kerr, Phil. Mag. (5) **8**, 85, 1879; vgl. a. Coldridge, Phil. Mag. (5) **29**, 383, 480, 1890.
247) Seitz, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 2, 1900.
248) Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 218, 1900.
249) Gerlach, Dingl. polyt. Journ. **178**, 49, 1865.
250) Siehe 249.
251) Foster, Physic. Rev. **9**, 41, 1899.
252) Kohlrausch, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 257, 1900.
253) Kowalevsky, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 1, 1900.
254) Vgl. a. Richard Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 369, 1895.

255) Bruner, Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 133, 1900.
256) Vignon, Compt. rend. **109**, 372, 1889.
256a) Pfeiffer, Berl. Ber. **38**, 2466, 1905.
257) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. physic. Chem. **3**, 12, 1899.
258) Tolloczko, Bull. de l'Acad. de Cracovie 1901, S. 1.
259) Siehe 257.
260) Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **43**, 385, 1903.
261) Kahlenberg, Journ. f. physik. Chem. **6**, 1, 1902. [1865.
262) Gerlach, Dingl. polyt. Journ. **178**, 49, 1865; Nöllner, Ztschr. f. Chem. **8**, 445,
263) Meyerhoffer, Bull. soc. chim. de Paris (3) **6**, 85, 1891.
264) Privatmitteilung von Meyerhoffer 1904. Literatur über die Hydrate des $SnCl_4$ findet man bei: Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 257, 1852; Scheerer, Journ. f. prakt. Chem. (2) **3**, 472, 1871; Lewy, Ann. de chim. et de phys. (3) **16**, 303, 1846; H. Rose, Pogg. Ann. **75**, 1, 1848.
264a) Lewy, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 144, 1845.
264b) Coldridge, Chem.-Ztg. (1) 953, 1890.
264c) Robiquet, Jahresber. 1854, 560.
264d) Bauer u. Klein, Lieb. Ann. **147**, 249, 1868.
264e) G. Fischer, Sitz.-Ber. K. Akad. der Wiss. Wien, Math.-Naturw. Klasse **100**, II, b, 386, 1891; **90**, 2, 255, 1884.
265) Heinrich Goldschmidt u. Larsen, Ztschr. f. physik. Chem. **48**, 424, 1904.
266) Slator, Ztschr. f. physik. Chem. **45**, 513, 1903.
267) Engel, Compt. rend. **103**, 213, 1886.
268) Seubert, Berl. Ber. **20**, 793, 1887.
268a) Bellucci u. Parravano, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 142, 1905.
269) Rösler, Dingl. polyt. Journ. **186**, 38, 1867.
270) Bolley, Lieb. Ann. **39**, 100, 1841.
271) Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1899, S. 37 u. 89.
272) Cleve, Bull. Soc. chim. de Paris (2) **31**, 195, 1879.
273) Raÿmann u. Preis, Lieb. Ann. **223**, 323, 1884. [angegeben ist.
274) Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 365, 1895, wo auch die ältere Literatur
275) Retgers, Ztschr. f. Kristallogr. **22**, 270, 1893; vgl. a. Nordenskjöld, Bihang till Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar **2**, No. 2, 1874.
276) Carnelley u. O'Shea, Chem. News **36**, 264, 1877; Journ. chem. Soc. **33**, 55, 1878.
277) Siehe 273.
278) Garelli, Gazz. chim. ital. **28** (I), 253, 1898.
279) Berthelot, Thermochimie II, Paris 1897, S. 156.
280) Siehe 274.
281) Siehe 264e.
282) Bödeker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen. Leipzig 1860.
283) Siehe 279.
284) Siehe 278.
285) Tolloczko, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1901, 1.
286) Siehe 279.
287) Siehe 273.
288) Vgl. a. Stillmann u. Swain, Ztschr. f. physik. Chem. **29**, 705, 1899.
288a) Richard Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 369, 1895.
289) Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 371, 1902.
289a) Raÿmann u. Preis, Lieb. Ann. **223**, 323, 1884.
289b) Seubert, Berl. Ber. **20**, 793, 1887.
290) Personne, Compt. rend. **54**, 216, 1862; vgl. a. Schneider, Pogg. Ann. **127**, 624, 1866. Note auf S. 635 u. 636.
291) Retgers, Ztschr. f. Kristallogr. **22**, 270, 1893; vgl. a. Groth, Physik. Kristallogr., 2. Aufl., S. 289; s. a. Retgers, Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 211, 1894.
292) Rammelsberg, Handb. d. kristall. Chem. Leipzig 1881, **1**, 306.
293) Siehe 290.

294) Henry, Phil. Trans. **135**, 363, 1845.
295) Siehe 282.
296) Siehe 285.
297) Garelli u. Basseni, Atti R. Acc. dei Lincei (5) **10**, 255, 1901 I.
298) Siehe 289.
298a) Kowalevsky, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 1, 1900; **25**, 189, 1900.
299) Siehe 289.
300) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 328, 1893.
301) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 328, 1893.
302) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 328, 1893.
303) Arctowsky, Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 272, 1896.
303a) Siehe 298a.
303b) Rosenheim u. Aron, Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 170, 1904.
304) Ladenburg, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 55, 1872.
305) Henry, Phil. Trans. **135**, 363, 1845.
306) Schneider, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 419, 1860.
307) Daubrée, Compt. rend. **29**, 227, 1849.
308) Vgl. a. Dufrénoy, Compt. rend. **13**, 854, 1841; Sénarmont, Compt. rend. **32**, 762, 1851; Daubrée, Compt. rend. **39**, 135, 1854; Deville u. Caron, Compt. rend. **46**, 764, 1858; Deville, Compt. rend. **53**, 161, 1861; Wunder, Journ. f. prakt. Chem. (2) **2**, 206, 1870; (2) **4**, 339, 1871; Knop, Lieb. Ann. **157**, 363, 1871; Michel Lévy u. Bourgeois, Compt. rend. **94**, 1365, 1882; Bourgeois, Compt. rend. **104**, 231, 1887.
309) Nordenskjöld, Ann. des Mines (5) **15**, 204, 1859; Pogg. Ann. **101**, 637, (1859); Gadolin, Verh. k. russ. min. Gesellschaft 1856, 184.
310) Becke, Ztschr. f. Kristallogr. **2**, 316, 1878.
311) Arzruni, Ztschr. f. Kristallogr. **9**, 73, 1884.
312) Foullon, Ztschr. f. Kristallogr. **10**, 429, 1885.
313) Cussak, Proc. Roy. Irish Acad. (3) **4**, 399 (1896—1898); N. Jahrb. f. Min., **18**, 196, 1899. [1905, S. 251.
314) Vgl. phys.-chem. Tabellen Landolt-Börnstein-Meyerhoffer. 3. Aufl. Berlin
315) Austen, Chem. News **46**, 286, 1882.
316) Winkler, Berl. Ber. **24**, 873, 1891.
317) Despretz, Ann. de chim. et de phys. (2) **43**, 222, 1830; Leplay u. Laurent, Ann. de chim. et de phys. (2) **65**, 403, 1837; Bell, Chem. News **23**, 258, 1871.
318) Berzelius, Lieb. Ann. (2) **5**, 149, 1817.
319) Bellucci u. Parravano, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 142, 1905.
320) Frémy, Ann. de chim. et de phys. (3) **23**, 385, 1848.
321) Engel, Compt. rend. **124**, 765, 1897; **125**, 464, 651, 709, 1897.
322) Musculus, Compt. rend. **65**, 961, 1867; Schiff, Lieb. Ann. **120**, 47, 1861; Rose, Pogg. Ann. **75**, 1, 1848.
323) Gunner Jörgensen, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 140, 1901.
324) Rose, Pogg. Ann. **75**, 1, 1848.
325) Warren, Chem. News **62**, 216, 1890.
326) Weber, Pogg. Ann. **122**, 358, 1864. [321, 1859.
327) Graham, Lieb. Ann. **13**, 146, 1835; Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **77**,
328) Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 321, 1859; Barfoed, Journ. f. prakt. Chem. **101**, 368, 1867; Allen, Journ. chem. Soc. **25**, 274, 1872; Schiff, Lieb. Ann. **120**, 47, 1861; Richard Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **9**, 369, 1895.
329) Musculus, Ann. de chim. et de phys. (4) **13**, 95, 1868.
330) Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 497, 1871; **139**, 193, 1870.
331) Vignon, Compt. rend. **108**, 1049, 1889.
332) Scott, Chem. News **22**, 322, 1870; Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 257, 1852.
333) Frémy, Ann. de chim. et de phys. (3) **23**, 385, 1848; Weber, Pogg. Ann. **122**, 358, 1864; Th. Thomson, Ann. of Philosophy **10**, 149, 1817; Tschermak, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 334, 1862.
334) Allen, Journ. chem. Soc. **25**, 274, 1872.
335) Moberg, Berzelius' Jahrb. **22**, 144, 1843.
336) Vignon, Compt. rend. **108**, 1049, 1889.
337) Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 321, 1859.

338) Ordway, Americ. Journ. of Science (2) **23**, 220, 1857.
339) Weber, Pogg. Ann. **122**, 358, 1864; Tsermak, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 334, 1862; Mallet, Journ. chem. Soc. **35**, 524, 1879; Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 257, 1852; Scheurer-Kestner, Ann. de chim. et de phys. (3) **58**, 471, 1860; Ordway, siehe 338.
340) Raymann u. Preis, Lieb. Ann. **223**, 323, 1884.
341) Personne, Compt. rend. **54**, 216, 1862.
342) Wittstein, Jahresb. 1850, S. 321.
343) van Bemmelen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 87, 1888.
344) Kopp, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1847, **4**, 130.
345) Gunner Jörgensen, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 140, 1901.
347) Kletzinsky, Dingl. polyt. Journ. **174**, 245, 1864. Andere Methoden sind noch von Woulfe, Crells chem. Journ. **1**, 149, 1771; Pelletier, Ann. de chim. et de phys. (1) **13**, 280, 1792 und Schneider, Pogg. Ann. **95**, 169, 1855 beschrieben worden.
348) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **1**, 129, 1841.
349) Hörning, Jahresb. 1851, S. 355; Berzelius, Ann. de chim. et de phys. (2) **20**, 113, 1822; (2) **32**, 60, 1826; Ditte, Compt. rend. **95**, 641, 1882; Schneider, Pogg. Ann. **138**, 604, 1869; **139**, 661, 1870; Ditte, Compt. rend. **94**, 1419, 1882; Kühn, Lieb. Ann. **84**, 110, 1852.
350) Puscher, Dingl. polyt. Journ. **195**, 375, 1870.
351) Kühn, Lieb. Ann. **84**, 110, 1852.
352) Ditte, Compt. rend. **104**, 172, 1887.
353) Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 151, 1839.
354) Rose, Pogg. Ann. **24**, 109, 1832.
355) Raymann u. Preis, Lieb. Ann. **223**, 323, 1884.
356) Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 151, 1839.
357) Dumas, Journ. de chim. méd. Déc. 1832, S. 748, auch Schweigg. Journ. **66**, 409, 1832.
358) Rose, Pogg. Ann. **42**, 517, 1837.
359) Casselmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **83**, 257, 1852.
360) Kuhlmann, Ann. de chim. et de phys. (3) **2**, 116, 1841.
361) Weber, Pogg. Ann. **118**, 471, 1863; **123**, 347, 1864.
362) Hampe, Lieb. Ann. **126**, 43, 1863.
363) Thomas, Compt. rend. **122**, 32, 1896.
364) Hampe, Lieb. Ann. **126**, 43, 1863; s. a. v. Heteren, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 277, 1900.
365) Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 257, 1852; Baudrimont, Ann. de chim. et de phys. (4) **2**, 1, 1864.
366) Casselmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **91**, 242, 1854; **98**, 213, 1856.
367) Rose, Pogg. Ann. **24**, 109, 1832; vgl. a. Mahn, Jen. Ztschr. f. Medizin u. Naturkde. **5**, 158, 1870.
368) Klein, Lieb. Ann. **74**, 85, 1850.
369) Hiortdahl, Compt. rend. **88**, 584, 1879.
369a) Über Monomethylzinnverbindungen siehe Pfeiffer u. Lehnardt, Berichte **36**, 1054, 1903, wo sich auch Literaturangaben befinden.
369b) Shukoff, Berichte **38**, 2691, 1905.
369c) Pope u. Peachey, Proc. chem. Soc. **16**, 42, 116, 1900; vgl. a. Scholtz, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs in Ahrens' Sammlg. chemischer u. chem.-techn. Vortr., Bd. 11. Stuttgart 1907.
370) Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 289, 1894; G. Meyer, Berl. Ber. **16**, 1439, 1883.
371) Vgl. Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 194.
372) Vgl. Bredig, Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 829, 1893.
373) Ghira, Über die Darstellung vgl. Ladenburg, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 55, 1872; auch Cahours, Lieb. Ann. **114**, 354, 1860.
374) Ghira, Gazz. chim. ital. **24** (I) 309, 1894.
374a) Zelinsky u. Krapiwin, Ztschr. f. physik. Chem. **21**, 35, 1896.
374b) Ernst Cohen, Ztschr. f. physik. Chem. **25**, 1, 1898.

375) Gladstone, Journ. chem. Soc. **59**, 290, 1891. Siehe über die Darstellung Buckton, Lieb. Ann. **109**, 218, 1859; **112**, 220, 1859; Frankland, ibid. **111**, 44, 1859; Frankland u. Lawrence, Journ. chem. Soc. **35**, 130, 1879; Letts u. Collie, Phil. Mag. (5) **22**, 41, 1886.
376) Siehe 374.
377) Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 82, 1898.
378) Rosenheim, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 281, 1899.
379) Hansemann u. Löwenthal, Lieb. Ann. **89**, 104, 1854.
380) Péchard, Compt. rend. **116**, 1513, 1893.

Über kolloides Zinn siehe Seite 890 ff. und 901 f.

Blei. Pb.

Atomgewicht des Bleies, Pb = 207,10 (O = 16, Ag = 107,883).

a) Wahl des Atomgewichtes.

Dalton nahm an, daß das Bleioxyd aus einem Atom Sauerstoff (O = 7) und einem Atom Blei (Pb = 95) besteht, welche letztere Zahl auf O = 16 umgerechnet 217 wird.

Berzelius[1]) gibt 1811 in seiner berühmten Abhandlung an, daß die Mengen Sauerstoff, welche sich mit 100 Teilen Blei zu Bleioxyd, Mennige und braunem Bleioxyd verbinden, sich zueinander wie 7,8, 11,07 und 15,6, oder wie $1:1\frac{1}{2}:2$ verhalten. Abgesehen davon, daß Berzelius die zweite Zahl lieber als $1\frac{1}{2}$ interpretierte, statt in ihr das richtige, $1\frac{1}{3}$ betragende, aber weniger einfache Verhältnis zu sehen, wie man es auch im Eisenoxydoxydul findet, hatte Berzelius, der damals die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen noch nicht durch Formeln auszudrücken pflegte, zu entscheiden, ob die obigen Zahlen zu den Atomverhältnissen Pb : O = 1 : 1, 2 : 3 und 1 : 2 führen, denen die späteren Formeln PbO, Pb_2O_3 und PbO_2 entsprechen würden, oder zu den Verhältnissen und Formeln 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 und PbO_2, PbO_3, PbO_4. Anfangs schien Berzelius den ersteren Verhältnissen den Vorzug zu geben, denn er sagt in der zitierten Abhandlung, daß sich zwei Körper in den Verhältnissen verbinden: „1 A mit 1 B (Zusammensetzung im Minimum); 1 A mit $1\frac{1}{2}$ B (oder vielleicht richtiger 2 A mit 3 B); 1 A mit 2 B; 1 A mit 4 B. Unter meinen Versuchen findet man aber kein einziges Beispiel von 1 A mit 3 B.“ Damals nahm also Berzelius selbst in der Schwefelsäure dieses Verhältnis 1 : 3 nicht an, sondern würde ihre Formel geschrieben haben S_2O_3 als Analogon des Fe_2O_3, oder aber auch S_4O_6, S_6O_9 usw. Aber schon im Jahre 1812 hält er das Verhältnis A + $1\frac{1}{2}$ B nur für anscheinend und in der Tat dem Verhältnis A + 3 B entsprechend, und so gelangte er sowohl bei der Schwefelsäure als auch beim Eisenoxyd und den übrigen „Sesquioxyden“ zu den Formeln RO_3, und die Oxyde des Bleies wurden seit dieser Zeit durch die Formeln PbO_2, PbO_3 und PbO_4 ausgedrückt, wobei für das Atomgewicht des Bleies eine Pb = 414 entsprechende Zahl angenommen wurde.

Erst auf Grund der fundamentalen Arbeiten von Dulong und Petit sowie von Mitscherlich aus dem Jahre 1819 halbierte Berzelius 1826 den Sauerstoffgehalt seiner Oxydformeln und auch die Atomgewichte, gab die

Existenz der Oxyde R_2O_3 wieder zu*) und die beiden Hauptoxyde des Bleies wurden bei Pb = 207 als PbO und PbO_2 aufgefaßt. Als Äquivalent des Bleies nahm Gmelin, 1826, Pb = 104,00 an und dieselbe oder die genauere Zahl Pb = 103,5 wurde von den zahlreichen Anhängern seiner Schule als Äquivalent, aber auch als „Atomgewicht“ angenommen. In dieser Schreibweise waren die Oxyde PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3, PbO_2, während das Sulfat $PbO \cdot SO_3$, das Chlorid PbCl, das Nitrat $PbO \cdot NO_5$ usw. geschrieben wurden.

Das Blei ist gegen negative Elemente zwei- und vierwertig (vielleicht auch einwertig im Pb_2O).

Als Atomgewicht des Bleies nehmen wir die Zahl Pb = 207 an, da sie mit den folgenden Gesetzen und Regeln im Einklange steht.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 207 stellt die kleinste Menge Blei vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Bleichloriddampfes vorfindet.

Auch mit dem Gesetz der Lösungen von van't Hoff befindet sich das Atomgewicht des Bleies im Einklange, denn in einigen geschmolzenen Metallen ist sein Molekulargewicht gleich seinem Atomgewicht und in Lösungen von Nichtelektrolyten zeigen die Bleiverbindungen dem Atomgewicht entsprechende Molekulargewichte. Zweiwertiges Blei bildet ein Kation $Pb^{\cdot\cdot}$, und das vierwertige Blei tritt in wäßriger Lösung als unbeständiges, nur bei erheblicher Cl'-Konzentration haltbares Anion $PbCl_6''$ auf, dessen Neutralteil $PbCl_4$ Chlor abspaltet. Das $PbCl_4$ stellt einen Übergang von den Chloranhydriden zu den Metallchloriden vor. Außerdem existieren zusammengesetzte sauerstoffhaltige Anionen des zwei- und des vierwertigen Bleies (siehe Theorie der Bleiakkumulatoren), aber alle diese Ionen stehen im Einklange mit unserem Atomgewicht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die spezifische Wärme des metallischen Bleies führte zu der Atomwärme $a \cdot c = 6,4$ (fest) und 7,4 (flüssig), und von diesen Werten ist der erste von der konventionellen Größenordnung.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Das zweiwertige Blei ist isomorph mit den einander in vielen Verbindungen vertretenden zweiwertigen Elementen Ca, Sr, Ba.

Das vierwertige Blei ist mit dem vierwertigen Zinn isomorph in den Doppelfluoriden $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$ und $3KF \cdot HF \cdot SnF_4$ (Brauner). Die Salze R_2PbCl_6 ($R = NH_4$, Cs) und R_2SnCl_6 kristallisieren, gleich anderen Salzen vierwertiger Elemente, in oktaedrischen Formen.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Bleies und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichtes 207 eines in der IV. Gruppe 11. Reihe (IV—11) stehenden Elementes.

---

*) Die Zweifel Berzelius', seine Unsicherheit darüber, ob der Zusammensetzung der „Sesquioxyde“ das Verhältnis $1 : 1\frac{1}{2} = 2 : 3$ (1811) oder 1 : 3 (1812) oder doch 2 : 3 (1826) zugrunde liege, begreifen wir, wenn wir bedenken, daß ein halbes Jahrhundert verstreichen mußte, bevor man auf Grund des periodischen Systems zu der Überzeugung gelangt ist, daß z. B. die Formel der Tonerde Al_2O_3 nicht dem Verhältnis $1 : 1\frac{1}{2}$ oder der Verbindungsform $RX_{1\frac{1}{2}} = R_2X_3$ auch nicht der von der Verbindungsform RX_4 abgeleiteten Form R_2X_6, wie man lange meinte, sondern dem Verhältnis 1 : 3 oder der Verbindungsform RX_3 entspricht, d. i. daß in den „Sesquioxyden“ die positiven Elemente dreiwertig sind.

b) Bestimmung des Atomgewichtes.

Sämtliche über das Atomgewicht des Bleies im Laufe des 19. Jahrhunderts ausgeführten Arbeiten besitzen nur einen historischen Wert, denn selbst die Resultate der klassischen Untersuchungen von Stas weichen von den von Baxter und Wilson, 1908, erhaltenen modernen Werten bedeutend ab, so daß wir diese in gedrängterer Form wiedergeben können.

1. Berzelius[2]), 1811. Berzelius führte die Analysen und Synthesen zahlreicher Bleiverbindungen aus, wir wollen aber nur diejenigen wiedergeben, die als Atomgewichtsbestimmungen angesehen werden können, und die ältesten unter ihnen führen wir an, um zu zeigen, zu welch großer Genauigkeit er mit den einfachen, ihm damals zu Gebote stehenden Mitteln gelangte.

a) Bestimmung des Verhältnisses Pb:O. Berzelius erhielt durch Oxydation mit Salpetersäure und Glühen des Abdampfrückstandes in drei Versuchen aus 10 g Blei 10,77, 10,775 und 10,78 g Bleioxyd. Aus dem mittleren Verhältnis Pb:O = 100:7,75 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,45.**

b) Ermittelung des Verhältnisses PbS:$PbSO_4$. Bleisulfid wurde mit Königswasser oxydiert und der Abdampfrückstand gewogen. 10 g PbS ergaben 12,65 und 12,64 g $PbSO_4$. Aus dem mittleren Verhältnis PbS:$PbSO_4$ = 100:126,45 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 209,89.**

c) Ermittelung des Verhältnisses Pb:$PbSO_4$. 10 g Blei ergaben nach dem Auflösen in Salpetersäure und Abdunsten mit Schwefelsäure 14,62 und 14,635 g, im Mittel 14,6275 g $PbSO_4$. Aus dem Verhältnis Pb:SO_4 = 100:46,275 folgt das Atomgewicht **Pb = 207,61.**

Auf S. 330—331 der zitierten Abhandlung wird von Berzelius noch eine weitere Synthese des Bleisulfats aus metallischem Blei angeführt. Er erhielt aus 30 g Pb 43,9 g $PbSO_4$. Aus dem Verhältnis Pb:SO_4 = 100:46,333 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,35.**

d) Ermittelung des Verhältnisses PbO:$PbSO_4$. 10 g Bleioxyd ergaben in das Nitrat und dann in das Sulfat übergeführt 13,575 g des letzteren. Aus dem Verhältnis PbO : SO_3 = 100 : 35,75 folgt das Atomgewicht **Pb = 207,98.**

Auf S. 331 der zitierten Abhandlung führt Berzelius noch weitere drei Synthesen des Bleisulfats aus Bleioxyd an, wobei er aus 30, 15 und 15 g PbO 40,77, 20,36 und 20,365 g $PbSO_4$ erhielt. Im Mittel ist das Verhältnis PbO:SO_3 = 100:35,825 und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,51.**

2. Berzelius[3]), 1817, beabsichtigte durch Analyse des Bleicarbonats das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen (siehe dieses) aber dazu ist der Versuch nicht genau genug. Man kann aus demselben aber das Atomgewicht des Bleies ableiten. In zwei Versuchen erhielt er aus 10 g Bleicarbonat je 8,3333 g PbO und 1,6442 sowie 1,6447, im Mittel 1,64445 g CO_2, neben Wasser. Aus dem Verhältnis PbO:CO_2 = 8,3333:1,64445 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,98.**

3. Berzelius[4]), 1817. Er gibt dieses Jahr als dasjenige seiner Versuche an, die er jetzt nach einer Revision wiedergibt. In vier Versuchen wurden aus 10 g Blei 14,638, 14,640, 14,644 und 14,6458 g im Mittel 14,6419 g Bleisulfat erhalten. Aus dem Verhältnis Pb:SO_4 = 100:46,419 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,97.**

4. Berzelius[5]), 1830, ermittelte das Verhältnis PbO:Pb, indem er sehr reines, durch Glühen von basischem Nitrat dargestelltes Bleioxyd im Wasserstoffstrome reduzierte und das Metall wog. Es werden sechs frühere und drei spätere Versuche angeführt. Die verwendeten Mengen PbO betrugen 6,6155—21,9425 g und die erhaltenen Mengen Blei 6,141—20,3695 g. Nach Clarke ist das Verhältnis aller neun Versuche im Mittel Pb : O = 92,8271 : 7,1729 (Min. = 92,8160; Max. = 92,8313) und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Bleies **Pb = 207,06.**
Verwirft man, wie Berzelius selbst getan hat, die etwas zu stark abweichenden Resultate der ersten vier Versuche, so erhält man das Atomgewicht **Pb = 207,14,** beides Werte, die dem modernen Werte Pb = 207,10 viel näher kommen, als selbst die von Stas erhaltenen Resultate.

5. Turner[6]), 1833, ermittelte das Atomgewicht des Bleies durch Bestimmung der folgenden drei Verhältnisse. Seine Gewichtsangaben beziehen sich auf das Vakuum:

a) $Pb:PbSO_4$. Durch Synthese des Bleioxyds nach der Berzeliusschen Methode erhielt Turner in drei Versuchen aus 100 Teilen Blei 146,375 bis 146,430 g Bleisulfat. Im Mittel ist das Verhältnis $Pb:SO_4$ = 100:46,401 und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,05.**

b) $PbO:PbSO_4$. Die wie bei Berzelius ausgeführten Versuche waren aus verschiedenen Gründen nicht einwandfrei und führten zu einem zu hohen Atomgewichtswerte. In sieben Versuchen wurden aus 100 Teilen Bleioxyd 135,71—135,92 Teile Bleisulfat erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $PbO:SO_3$ = 100:35,804 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,64.**

c) $Pb(NO_3)_2:PbSO_4$. Gewogene Mengen Bleinitrat wurden wie vorhin in das Sulfat übergeführt. In drei Versuchen wurden 100 Teile Sulfat aus 109,300—109,312 Nitrat erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $Pb(NO_3)_2:PbSO_4$ = 109,307:100 ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 204,22.**
Das Nitrat muß in seinen Kristallen eingeschlossenes Wasser enthalten haben.

6. Anderson und Svanberg[7]), 1843. Diese von Anderson bei Svanberg ausgeführte Untersuchung wurde sowohl von Anderson als auch von Svanberg publiziert. Es sollte das Atomgewicht des Stickstoffs durch Erhitzen des Bleinitrats und Wägen des Bleioxyds bestimmt werden. Es wurden vier Versuche ausgeführt, bei denen aus 5,19485—9,7244 g $Pb(NO_3)_2$ 3,5017 bis 6,5546 g PbO erhalten wurden. Aus dem Verhältnis $PbO:N_2O_5$ = 67,4027:32,5973 (Min. = 67,3957; Max. = 67,4071) ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,36.**

7. Marignac[8]), 1846, ermittelte zur Kontrolle des Atomgewichts des Chlors die folgenden zwei Verhältnisse:

a) $Pb:PbCl_2$. Metallisches Blei wurde durch Erhitzen im Chlorstrome in das Chlorid umgewandelt, wobei dieses schmilzt. In drei Versuchen wurden aus 16,281—25,454 g Pb 21,858—34,149 g $PbCl_2$ erhalten. Das Verhältnis ist im Mittel $Pb:PbCl_2$ = 100:134,201 (Min. = 134,159; Max. = 134,255 statt welcher Zahl Clarke irrtümlich 134,225 setzt und den Mittelwert 134,191 erhält), und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,87.**

b) $PbCl_2:2AgCl$. Gewogene Mengen Bleichlorid wurden in Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber gefällt. In drei Versuchen wurde aus 12,534—25,533 g $PbCl_2$ 12,911—26,399 g AgCl erhalten, oder aus 100 Teilen $PbCl_2$ 103,01—103,39 Teile AgCl. Im Mittel ist das Verhältnis $PbCl_2:2AgCl$ = 100:103,21 und daraus folgt das Atomgewicht **Pb = 206,85.**

8. Marignac[9]), 1858, bestimmte das Atomgewicht durch Titrieren des Chlors in der wäßrigen Lösung des Bleichlorids mit einer Lösung von gewogenen Mengen von Silber. Das bei 200^0 getrocknete Chlorblei (5 g) wurde mit einer Lösung von Silber (3,880 g) in Salpetersäure längere Zeit digeriert, und nach erfolgter Umsetzung wurde das Silberende der Reaktion mit einer titrierten Silberlösung bestimmt. Marignac findet, daß das Chlorsilber nicht mehr Bleichlorid okkludiert als Barium- oder Strontiumchlorid, aber das Gewicht des Chlorsilbers ist um 2—3 mg geringer, als dem Gewicht des verwendeten Silbers entsprechen sollte. Es wurden vier Versuche ausgeführt, in denen 4,9975—5,000 g $PbCl_2$ verwendet und 3,881—3,886 g Ag verbraucht wurden, oder 100 Teile Ag für 128,667—128,768 Teile $PbCl_2$. Im Mittel ist das Verhältnis $PbCl_2 : 2Ag = 128,721 : 100$, und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,80.**

Diese zu niedrige Zahl erklärt sich durch den zu hohen Verbrauch an Silber, veranlaßt z. T. vielleicht durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in der Bleinitratlösung, sicher aber auch durch die ungenügende Reinheit des verwendeten Silbers und durch die mehrfach in diesem Werke (siehe Barium usw.) erwähnten Fehlerquellen der Gay-Lussacschen Titriermethode, bei der zum „Silberende" stets zuviel Silber verbraucht wird.

9. Dumas[10]), 1859. Chlorblei wurde im Chlorwasserstoffstrome erhitzt und die Menge des im Präparat enthaltenen Wassers ermittelt. 8,691 g $PbCl_2$ erforderten zur Fällung des in der Lösung des Chlorids in Wasser enthaltenen Chlors 6,750 g Ag. Aus dem Verhältnis $PbCl_2 : 2Ag = 128,750 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,88.**
Auch dieser Wert ist aus dem soeben erwähnten Grunde (Marignac 8) zu niedrig.

10. Stas[11]), 1860. In seiner ersten großen Arbeit über die gegenseitigen Verhältnisse der Atomgewichte ermittelte Stas auch das Atomgewicht des Bleies und er bediente sich dazu zweier Methoden:

a) Ermittelung des Verhältnisses $Pb : Pb(NO_3)_2$. Sorgfältig gereinigtes Blei wurde unter den bei der Synthese des Silbernitrats beschriebenen Vorsichtsmaßregeln in das Nitrat übergeführt, welches letztere in sechs Versuchen bei 140—160^0 im trockenen Luftstrome, in vier Versuchen im Vakuum bei 155^0 getrocknet wurde. Stas behandelte das Blei mit konzentrierter Salpetersäure, wobei die Reaktion langsam verläuft und das Salz sich als Kristallstaub niederschlägt. In zehn Versuchen wurden aus 100,000—250,000 g Blei 159,970—399,914 g (Vakuumgewicht) Bleinitrat erhalten, oder aus 100 Tln. Blei 159,959—159,982 Teile Bleinitrat. Aus dem mittleren Verhältnis $Pb : 2NO_3 = 100 : 59,9704$ ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 206,802.**
Die vier Versuche, bei denen das Bleinitrat im Vakuum bei 155^0 getrocknet wurde, ergaben das Verhältnis $Pb : 2NO_3 = 100 : 59,9645$ und den etwas höheren Atomgewichtswert **Pb = 206,822.**

b) Ermittelung des Verhältnisses $Pb : PbSO_4$. Zu diesen Versuchen wurde entweder das in den unter a) angeführten Versuchen erhaltene Bleinitrat verwendet, oder es wurde, wie früher, das Blei zunächst in das Nitrat verwandelt. Eine konzentrierte heiße, wäßrige Lösung des Bleinitrats wurde in eine etwas überschüssige verdünnte Schwefelsäure enthaltende Platinretorte gegossen, die klare Lösung vorsichtig in eine Platinkapsel abgehoben

und das Sulfat noch mit Wasser zweimal gewaschen. Da sich aber beim Versuche, die Schwefelsäure aus dem Sulfat zu vertreiben, etwas salpetrigsaure Dämpfe zeigten, so wurde der Rückstand nochmals mit etwas verdünnter Schwefelsäure behandelt. Endlich wurde das Bleisulfat im Magnesiabade mäßig geglüht und gewogen. Die dekantierten Flüssigkeiten wurden in der Platinkapsel abgedampft und die mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene geringe Menge des noch gewonnenen Bleisulfats ebenfalls gewogen. In den Filtraten vom letzteren fand Stas einen 0,014—0,0205 g betragenden Rückstand, der aus Kalium- und Natriumsulfat nebst Spuren von Eisen und Kupfer bestand. Eine Korrektion für diese Mengen von Alkalien, die ursprünglich in dem verwendeten Blei enthalten waren, wurde von Stas nicht angebracht, aber es ist unzweifelhaft, daß infolge ihrer Anwesenheit das Atomgewicht etwas höher gefunden werden mußte.

Stas führte sechs Versuche aus, bei denen die Mengen Blei 100,000 bis 250,000 g, die Mengen Bleisulfat 146,419—366,0575 g (Vakuumgewichte) betrugen. Aus 100 Teilen Blei erhielt er 146,419—146,443 Teile, im Mittel 146,4275 Teile Bleisulfat. Aus dem Verhältnis $Pb : SO_4 = 100 : 46,4275$ ergibt sich mit $S = 32,072$ das Atomgewicht **Pb = 206,929.**

c) Kombiniert man die Resultate der Versuchsreihen a) und b), so kann man, wie bei Turner c) das Atomgewicht des Bleies aus dem Verhältnis $Pb(NO_3)_2 : PbSO_4$ berechnen. Das Atomgewicht erhält man, wenn man die Differenz der beiden negativen Gruppen N_2O_6 (124,02) und SO_4 (96,072) = 27,948 durch die Differenz der Verhältniszahlen des Nitrats (159,9645) und des Sulfats (146,4275) = 13,537 dividiert und mit 100 multipliziert. Man erhält so das Atomgewicht **Pb = 206,456.**

Dieses Resultat ist zu niedrig. Um zu prüfen, welchen Fehler Stas bei seinen Bestimmungen beging und bei welcher von ihnen er den größeren Fehler beging, können wir mit Hilfe des Baxter-Wilsonschen modernen Atomgewichtswertes, Pb = 207,095, berechnen, daß Stas bei tadelloser Arbeit und Verwendung von ganz reinem Blei aus 100 Teilen Blei 159,8847 Teile $Pb(NO_3)_2$ statt 159,9645 Teile hätte erhalten sollen, oder +0,0792 Teile Bleinitrat erhielt. Ferner hat er aus 100 Teilen Blei 146,3896 statt 146,4275 Teile $PbSO_4$ erhalten sollen, so daß er +0,0379 Teile Bleisulfat erhielt. Der größere Fehler wurde demnach von Stas bei der Synthese des Bleinitrats begangen. Offenbar ist es ihm nicht gelungen, die letzte Spur von okkludiertem Wasser und von Salpetersäure aus dem Bleinitrat auszutreiben. Stas sagt selbst, daß das Intervall zwischen dem Punkte, wo das Bleinitrat die letzte Spur Wasser und Säure verliert, und dem Punkte, wo es sich zu zersetzen beginnt, sehr eng ist und kaum 55^0 übersteigt. Bei 200^0 beginnt bereits die Zersetzung des Salzes.

Stas selbst berechnete aus seinen Daten das Atomgewicht Pb = 206,92, Ostwald Pb = 206,911, van der Plaats 206,909 und 206,931, Thomsen 206,904, mit weiteren überflüssigen Dezimalstellen.

11. Baxter und Wilson[12]), 1907—8. In dieser schönen Untersuchung wurden, was die Bereitung des Materials und die Ausführung der Versuche anbelangt, fast sämtliche im Harvard-Laboratorium bei Richards üblichen Kautelen beobachtet, bezüglich deren wir auf die Originalarbeit verweisen.

Die Verfasser gingen bei ihren Bestimmungen vom Bleichlorid aus, welches aus reinem Material dargestellt und unter Verwendung der Zentrifugalpumpe in Platingefäßen wiederholt umkristallisiert wurde. Schmolz man dieses Chlorid im Chlorwasserstoffstrome, so wurde es immerhin etwas dunkel und löste sich nicht ohne Rückstand in Wasser auf. Endlich wurde ein tadelloses Präparat durch Umkristallisieren aus chlorwasserstoffsaurer Lösung im Platingefäß hergestellt, welches sich nach dem Schmelzen im Chlorwasserstoffgas ohne Rückstand in Wasser löste.

Das in einem Platinschiffchen enthaltene und im ganz trockenen Chlorwasserstoffgasstrome geschmolzene Chlorid wurde erkalten gelassen und das Gas zunächst durch Stickstoff, dann durch reine Luft verdrängt. Die Wägungen wurden, wie im Harvard-Laboratorium üblich, mit der größten Sorgfalt vorgenommen.

Die Verfasser ermittelten die folgenden zwei Verhältnisse.

a) Das Verhältnis $PbCl_2 : 2Ag$. Die berechnete Menge reines Silber wurde eingewogen, die salpetersaure Lösung desselben auf 1 Proz. Gehalt verdünnt und zu der wäßrigen Lösung des Bleichlorids hinzugefügt. Das Ende oder die Grenze der Reaktion wurde mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Auf diese Weise führten die Autoren die folgenden neun Versuche mit dreierlei Bleichlorid, das verschiedene Male umkristallisiert wurde (im Original als A, B und C bezeichnet), aus. Wir geben aus der Originalabhandlung nur die auf das Vakuum reduzierten Gewichte der Substanzen in Grammen wieder, und in der letzten Spalte haben wir die, im Original nicht enthaltenen, von uns berechneten Verhältniszahlen beigefügt.

$PbCl_2$	Ag	Teile $PbCl_2$ für 100 Ag
4,67691	3,62987	128,8451
3,67705	2,85375	128,8500
4,14110	3,21408	128,8425
4,56988	3,54672	128,8467
5,12287	3,97568	128,8540
3,85844	2,99456	128,8483
4,67244	3,62628	128,8494
3,10317	2,40837	128,8494
4,29613	3,33407	128,8554
	Mittel	128,8478

Aus dem mittleren Verhältnis $PbCl_2 : 2Ag = 128,8478 : 100$ ergibt sich, mit den modernen Atomgewichtswerten berechnet, das Atomgewicht des Bleies **Pb = 207,092.**

b) Das Verhältnis $PbCl_2 : 2AgCl$. Das in den Versuchen der ersten Reihe erhaltene Chlorsilber wurde, nach dem Schütteln und Klären, zunächst mit einer 0,04 g Silbernitrat im Liter enthaltenden Lösung, dann 8 mal mit reinem Wasser gewaschen, im Goochtiegel gesammelt, bei 180° getrocknet und nach dem Schmelzen gewogen. Die geringen in das Filtrat übergegangenen Spuren von Chlorsilber wurden in der gewohnten Weise nephelometrisch bestimmt. Die Verfasser geben die Resultate von nur sechs Versuchen an, die die vakuumkorrigierten Gewichte der Substanzen in Grammen bedeuten. Die Verhältniszahlen der letzten Spalte habe ich berechnet.

$PbCl_2$	AgCl	Teile $PbCl_2$ für 100 AgCl
4,67691	4,82273	96,9764
4,14110	4,27016	96,9777
5,12287	5,28272	96,9741
3,85844	3,97949	96,9582 !
3,10317	3,19909	97,0017 !
4,29613	4,42982	96,9820
	Mittel	96,9783

Aus dem Mittelwert sämtlicher sechs Versuche, d. i. dem Verhältnis $PbCl_2 : 2\,AgCl = 96,9783 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht **Pb = 207,103.** Verwirft man jedoch, wie dies die Autoren mit Recht selbst getan haben, die Resultate der zwei von den übrigen zu stark abweichenden, mit einem ! bezeichneten Versuche (4. und 5.), so erhält man als Mittel der vier tadellosen Versuche das Verhältnis $PbCl_2 : 2\,AgCl = 96,9775 : 100$ und daraus ergibt sich das moderne Atomgewicht des Bleies **Pb = 207,101.** Um aus diesen zwei Versuchsreihen den definitiven Mittelwert abzuleiten, darf man nicht, wie dies die Verfasser getan haben, aus den beiden guten Zahlen einfach das arithmetische Mittel ziehen, denn es stehen gegen neun Versuche der ersten Reihe nur vier Versuche der zweiten Reihe. Wir geben deshalb der ersten Zahl das „Gewicht" 9 und der zweiten Zahl das „Gewicht" 4, worauf wir mit Rücksicht auf den beigefügten gleichen mittleren Fehler der beiden Werte als „gewogenen" Mittelwert das folgende Resultat erhalten:

1. Reihe, 9 Versuche: Pb = 207,092 ± 0,0066
2. Reihe, 4 Versuche: Pb = 207,101 ± 0,0068

Gewogener Mittelwert: **Pb = 207,095** ± 0,0067 (mittl. Fehler).

Kritische Bemerkungen. In der vorliegenden Arbeit, welche ein wichtiges weiteres Glied der von Richards im Harvard-Laboratorium begonnenen exakten, modernen Untersuchungen über Atomgewichte bildet, deren Bedeutung in diesem Werke wiederholt hervorgehoben wurde, fällt besonders ein Punkt auf.

Jeder Chemiker weiß, wie schwer es ist, das Silber vom Blei in der Weise zu trennen, daß man das erstere durch Chlorionen ausfällt, denn es ist längst bekannt, daß das gefällte Chlorsilber stets etwas Chlorblei „mitreißt" oder, modern gesagt, okkludiert. Man wird demnach bei der Bestimmung der Chlorionen bei Gegenwart von Bleiionen durch Silberionen zunächst die Frage in Erwägung ziehen müssen, ob und in welcher Menge das Bleichlorid vom gefällten Chlorsilber okkludiert wird. Diese Frage ist in der Abhandlung von Baxter und Wilson nicht mit einem Worte berührt worden, aber der vorsichtige Marignac hat sie, wie oben aus 8. ersichtlich, gründlich in Erwägung gezogen, ja er schreibt der Löslichkeit des Chlorsilbers im Bleinitrat offenbar den Umstand zu, daß das gefällte Chlorsilber um 2—3 mg weniger wiegt, als dem Gewicht des verwendeten Chlorsilbers entsprechen sollte.

Wir wollen aber trotzdem annehmen, daß die Verfasser die vorliegende Frage nicht unberücksichtigt gelassen haben, und daß sie von der folgenden Erwägung ausgingen. Wenn Bleichlorid von Chlorsilber bei der Fällung des letzteren okkludiert wird, so wird nur undissoziiertes Chlorblei okkludiert,

da die Ionen im allgemeinen, demnach auch die Ionen des Bleies, von gefälltem Chlorsilber nicht okkludiert werden. Die Autoren verdünnten deshalb sowohl die Bleichloridlösung als auch die Silbernitratlösung so stark mit Wasser, daß in diesen Lösungen praktisch nur Ionen des Bleies und des Silbers vorhanden waren. Von der Silberlösung sagen sie ausdrücklich, daß sie „nur etwa einprozentig war"; wie stark verdünnt aber die Chlorbleilösung war, das sagen sie nicht ausdrücklich, sprechen jedoch bei der Beschreibung ihrer Versuche über die Adsorption von Chlorblei durch Filtrierpapier davon, daß eine $^1/_2$ prozentige Lösung von Bleichlorid durch Papier nicht filtriert werden darf, da davon 0,00003—0,00013 g adsorbiert werden. Dagegen fanden sie, daß von einer Lösung von Bleinitrat, Silbernitrat und Salpetersäure von der Konzentration der von ihnen bei den Fällungen erhaltenen Filtrate von den kleinen Papierfiltern, durch welche filtriert wurde, nach dem Auswaschen und der Einäscherung des Papiers höchstens 0,00001—0,00003 g, also eine zu vernachlässigende Menge, adsorbiert wurde. Wir sind deshalb berechtigt anzunehmen, daß die von den Autoren ausgeführten Fällungen in sehr verdünnten Lösungen vorgenommen worden sind.

Wenn aber die Chlorbleilösung selbst nur $^1/_2$ prozentig war, so enthielt sie 1 Mol in 56 l Wasser, oder sie ist $^1/_{28}$ normal, aber diese Verdünnung ist auf den ersten Blick zu gering, um in ihr nur Ionen des Chlorbleies annehmen zu können, ja, sie ist von dem vollständig oder fast vollständig ionisierten Zustande sehr weit entfernt. Deshalb hätten die Verfasser ihre Aufmerksamkeit der Frage zuwenden sollen, ob das gefällte und gewogene Chlorsilber frei von Chlorblei war, aber dies ist, soweit man aus dem Texte schließen kann, nicht geschehen, und ebensowenig ist die Frage erwogen worden, ob das Chlorsilber in der Bleinitratlösung nicht etwas löslich ist. Die Verfasser erhielten zwar aus 100 Teilen Silber 132,865 Teile Chlorsilber, also einen Wert, der mit dem von Richards und Wells erhaltenen 132,867 (siehe Atomgewichte des Natriums und des Chlors) genau übereinstimmt, aber es wäre nicht undenkbar, daß sich die zwei geringen, in entgegengesetzter Richtung wirkenden Fehler, Okklusion und Löslichkeit des Chlorsilbers, kompensieren konnten.

Die Verfasser haben, wie dies im Harvard-Laboratorium stets üblich ist, das bei der ersten Versuchsreihe erhaltene Chlorsilber in der zweiten Versuchsreihe gesammelt und gewogen. Es ist vielleicht nicht unbillig anzunehmen, daß sie dies in allen neun Versuchen taten, aber das Resultat war, daß sie nur sechs diesbezügliche Versuche anführen, und von diesen sechs Versuchen werden noch zwei, als nicht befriedigend, verworfen, so daß es ihnen nur in vier Versuchen gelungen ist, das Verhältnis $PbCl_2 : 2AgCl$ tadellos zu bestimmen. Ist es nicht erlaubt anzunehmen, daß infolge der von uns als möglich hervorgehobenen Fehlerquellen der Prozeß nicht ganz glatt verlief? Eine Aufklärung über die obigen Punkte wäre sehr erwünscht, denn bei derartigen modernen Atomgewichtsbestimmungen muß der Beweis geliefert werden, daß die dem Prozesse als zugrunde liegend angenommene Reaktion ohne bedeutende Fehlerquellen verläuft.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Pb (O = 16, Ag = 107,883)
Berzelius	1811	a) $Pb : PbO$	206,5
		b) $PbS : PbSO_4$	209,9
		c) $Pb : PbSO_4$	207,6
		späterer Versuch	207,4
		d) $PbO : PbSO_4$	207,98
		spätere Versuche	207,5
Berzelius	1814	(Atomgewichtstabelle	207,79)
	1817	$PbO : CO_2$	206,98
	1817	$Pb : PbSO_4$	206,97
Berzelius	1818	(Atomgewichtstabelle	207,12)
Berzelius	1830	$PbO : Pb$	207,06
		die besseren Resultate	207,14
Turner	1833	a) $Pb : PbSO_4$	207,05
		b) $PbO : PbSO_4$	207,64
		c) $Pb(NO_3)_2 : PbSO_4$	204,2
Anderson und Svanberg	1843	$Pb(NO_3)_2 : PbO$	207,36
Marignac	1846	a) $Pb : PbCl_2$	206,87
		b) $PbCl_2 : 2AgCl$	206,85
Marignac	1858	$PbCl_2 : 2Ag$	206,80
Dumas	1859	$PbCl_2 : 2Ag$	206,88
Stas	1860	a) $Pb : Pb(NO_3)_2$	206,80
		dasselbe, bessere Resultate	206,82
		b) $Pb : PbSO_4$	206,93
		c) $Pb(NO_3)_2 : PbSO_4$	206,46
Baxter	1907	a) $PbCl_2 : 2Ag$	207,092*
und Wilson	1908	b) $PbCl_2 : 2AgCl$	207,103
		Die besten vier Versuche	207,101*
		Ausgewogener Mittelwert der 13 tadellosen Versuche	207,095**

Schlußfolgerungen.

Den endgültigen Wert für das Atomgewicht des Bleies haben wir nur aus den von Baxter und Wilson erhaltenen, mit einem * bezeichneten Resultaten in der im Texte näher angegebenen Weise abgeleitet und die Zahl Pb = 207,095** dafür erhalten und bemerken nur, daß dieser Zahl die von Berzelius 1830 erhaltenen Zahlen Pb = 207,06 bzw. Pb = 207,14 merkwürdig nahe kommen. Bei diesen Versuchen sind jedoch die aus der Einwirkung des Bleioxyds auf das Glas und aus der Okklusion von Gasen im Oxyd entspringenden Fehlerquellen, sowie die Vakuumkorrektion unberücksichtigt geblieben.

Als Atomgewicht des Bleies nehmen wir die Zahl

Pb = 207,10 (I—II)

an, mit einer Unsicherheit, die nur den Versuchsfehlern zufolge mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle beträgt, zu der jedoch noch die geringe Unsicherheit des modernen Atomgewichts des Silbers hinzukommt, so daß die

Summe beider Unsicherheiten mindestens eine Einheit der zweiten Dezimalstelle betragen dürfte*).

Die internationale Atomgewichtskommission nimmt seit 1899 in ihrer Tabelle die abgekürzte Stassche Zahl Pb = 206,9 an, es ist aber zu hoffen, daß sie im Jahre 1909 diese durch die genauere Zahl ersetzen wird.

Nachtrag. Dies ist geschehen, denn wir finden in der Tabelle für 1909 die Zahl Pb = 207,10, aber mit Rücksicht auf das von der I. A. G. K. befolgte Prinzip wäre es richtiger Pb = 207,1 zu setzen.

*) Mit Ag = 107,881 berechnet man Pb = 207,091 (siehe S. 11 dieses Bandes).

Literatur.

1) Berzelius, Gilb. Ann. **37**, 252, 1811.
2) Berzelius, l. c. unter 1), ferner Afhandlingar V, 394.
3) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., 1197.
4) Berzelius, daselbst 1187.
5) Berzelius, daselbst 1218. Zum Teil auch Pogg. Ann. **19**, 314, 1830.
6) Turner, Phil. Trans. 1833, 527—538.
7) Anderson und Svanberg, Ann. chim. phys. (3) **9**, 254; Journ. prakt. Chem. **27**, 381, 1843.
8) Marignac, Oeuvres Complètes I, 186, 1846. Die Abhandlung trägt den Titel: Sur le poids atomique du chlore.
9) Marignac, Oeuvres Complètes I, 574, 1858.
10) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 129, 1859.
11) Stas, Oeuvres Complètes I, 383—394, 1860.
12) Baxter und Wilson, Proc. Amer. Acad. **45**, Nr. 12, 1897; Zeitschr. anorg. Chem. **57**, 174—184, 1908.

Brauner.

Blei*).

Geschichte. Das Blei war bereits vor mehr als drei Jahrtausenden den alten Ägyptern (Thutmos III.) bekannt. Im Tempel Ramses III. zu Medinet-Aba finden sich längliche Bleiplatten[43]). Vermutlich ist auch unter einem im Alten Testament erwähnten Metalle Blei zu verstehen; die Bezeichnung „Oferet" wird nämlich von den ältesten griechischen Übersetzern durch *μόλιβος* wiedergegeben, und dieses bedeutet ohne Zweifel unser jetziges Blei. Doch werden im Altertum Blei und Zinn noch nicht scharf geschieden, und erst Plinius bezeichnet das Blei als Plumbum nigrum, im Gegensatze zum Plumbum album oder candidum, dem Zinn. (Vgl. beim Zinn S. 534.) — Das Blei wurde schon von den alten Römern zur Anfertigung von Wasserleitungsröhren verwandt. Daß eine Legierung aus Zinn und Blei leichtflüssiger ist als die Einzelmetalle, wußte man schon zu Zeiten des Plinius, denn dieser macht genaue Angaben über das Löten von Bleiröhren). Auch zahlreiche Bleiverbindungen waren den Alten bekannt, so das Bleioxyd, die Mennige, der Bleiglanz, Bleiweiß und Bleichlorid. Bleiweiß wurde vielfach mit essigsaurem Blei verwechselt.[892])

Vorkommen. Das Blei wird in weitaus größter Menge aus Bleiglanz hüttenmännisch gewonnen; die Verhüttung anderer Erze, z. B. des Weißbleierzes und des Bleivitriols, treten dagegen sehr stark zurück.

Der Bleiglanz, Galenit, ist Schwefelblei, PbS; er zeigt blaugraue Farbe, besitzt starken Metallglanz und kristallisiert regulär; er findet sich sowohl in Gängen im Schiefer und im Bergkalk, wie in Nestern und Lagern im Sedimentgestein, z. B. im Dolomit, Kalkstein, Sandstein. Meist ist der Bleiglanz silberhaltig. Der Silbergehalt wechselt zwischen Spuren und 1 Proz. und beträgt in der Regel 0,01—0,1 Proz. Der Bleiglanz findet sich mitunter

---

*) Die Bearbeitung des Abschnittes „Blei" ist von mir im Anschluß an ein vor fast einem Jahrzehnt von Herrn Prof. Ahrens abgeschlossenes Manuskript über den gleichen Gegenstand durchgeführt worden. In der Zwischenzeit ist eine so große Reihe einschlägiger Untersuchungen erschienen, daß aus der zuerst beabsichtigten Überarbeitung des Manuskriptes eine fast völlige Neugestaltung wurde. Diese war um so notwendiger, als die theoretischen Gesichtspunkte, unter denen die Behandlung vieler Einzelheiten zu erfolgen hatte, auf Grund der neueren Arbeiten eine wesentliche Vertiefung erfahren haben.

Herr Prof. Ahrens war durch Krankheit verhindert, diese Neubearbeitung selbst durchzuführen; im Auftrage der Redaktion habe ich sie an seiner Stelle übernommen und dabei so weit als möglich Teile des ursprünglichen Manuskriptes verwendet. Fast unverändert geblieben ist allein das Kapitel „Metallurgie des Bleis".

Infolge der vielen Erweiterungen ist die Reihenfolge der Zitatnummern im Text keine geordnete. In Rücksicht auf die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit mußte ich von einer Umordnung absehen. Pick.

sehr rein und schön kristallisiert, meist aber verunreinigt durch Pyrit, Kupferkies, Arsen- und Antimonverbindungen, durch Zinkblende und Schwefelsilber, die teilweise in isomorpher Mischung beigemengt sind, oder durch Quarz, Kalkspat, Schwerspat, Bitterspat und Spateisenstein.

Der Bleiglanz ist in der Natur sehr verbreitet. In Europa findet er sich in Deutschland (in Oberschlesien in besonders reichen Lagern bei Beuthen und Tarnowitz, im sächsischen Erzgebirge, im Harz bei Clausthal und Goslar, in der Rheinprovinz bei Mechernich, bei Stolberg, in Westfalen, im Siegerlande usw.); in Österreich-Ungarn (in Böhmen, Kärnthen, Tirol, Siebenbürgen); in Groß-Britannien, Frankreich, Belgien, Spanien, Italien, Griechenland, Türkei, Rußland, Schweden und Norwegen. Wichtige Lager von Bleiglanz finden sich in Nordamerika, namentlich in den Staaten New York, Missouri, Illinois, Iowa, Wisconsin, Idaho, Utah, Kalifornien usw., ferner in Mexiko und in Brasilien. Afrika stellt seinen Beitrag an Bleiglanz in Tunis und Algerien; Asien am Altai und in Vorderindien; Australien in Neu-Süd-Wales, Queensland u. a.

Im Ausgehenden des Bleiglanzlagers finden sich mitunter als Zersetzungsprodukte des Glanzes Bleivitriol oder Anglesit, $PbSO_4$, sowie Weißbleierz oder Cerussit, $PbCO_3$, das, wenn es durch kohlige Substanz geschwärzt ist, Schwarzbleierz, im erdigen Zustande und mit Ton gemengt, Bleierde heißt. Anglesit und Weißbleierz kommen verhältnismäßig selten vor; größere Mengen von ersterem finden sich in Spanien, Frankreich, Sardinien und Australien, von letzterem in Spanien, Griechenland, am Altai, in den Vereinigten Staaten und in Neu-Süd-Wales. Gleichfalls aus der Zersetzung von Bleiglanz hervorgegangen finden sich als seltene Erze in den oberen Schichten der Glanzlagerstätten Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit, $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$, und Mimetesit, $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$.

Noch zahlreiche andere Bleimineralien sind bekannt; sie kommen jedoch für die Verhüttung nicht in Frage. Erwähnt seien nur das Rotbleierz $PbCrO_4$, Gelbbleierz, $PbMoO_4$, Scheelbleierz, $PbWO_4$. Über das Vorkommen einiger seltener Mineralien in den Schlacken von Laurium s. [901, 902]). Einige in Leadhills (Südschottland) vorkommende Bleimineralien hat Collie [906]) beschrieben.

Metallurgie des Bleis[1]). Verhüttung des Bleiglanzes. Von den drei oben angeführten, für die Gewinnung von Blei in Betracht kommenden Erzen, dem Bleiglanz, dem Anglesit und dem Weißbleierz, ist das erstgenannte das eigentliche Rohmaterial der Bleihütten, dem man event. die anderen Erze als Zusätze beimengt; selten nur wird Weißbleierz für sich allein verhüttet. Es sei deshalb auch nur die Bleigewinnung aus Glanz an dieser Stelle beschrieben.

Von den verschiedenen Methoden, auf trockenem, nassem und elektrometallurgischem Wege, haben sich nur die ersteren, die billigsten, dauernd erhalten.

Die trockene Verhüttung des Bleiglanzes geschieht nach drei Verfahren, welche als

Röstreaktionsarbeit,
Röstreduktionsarbeit und
Niederschlagsarbeit

bekannt sind.

Die Röstreaktionsarbeit leitet den Prozeß derart, daß in einer ersten „Röstperiode" bei mäßiger Hitze ein Teil des Glanzes zu Bleisulfat und Blei-

oxyd oxydiert wird, die dann bei gesteigerter Hitze in der „Reaktionsperiode“ aufeinander unter Erschmelzung von Bleimetall reagieren. Der Prozeß erfordert ziemlich reine, namentlich kieselsäurefreie Erze.

Die Röstreduktionsarbeit findet ihre gewöhnliche Anwendung bei der Verhüttung unreiner, kieselsäurereicher Erze. Hier soll der in besonderen Öfen vorgenommene Röstprozeß wesentlich flüchtige Verunreinigungen entfernen und das Erz zum Sintern und damit in eine geeignete Form für das darauf im Hochofen mit Koks erfolgende reduzierende Schmelzen bringen.

Die Niederschlagsarbeit benutzt die größere Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel, um diesen dem Bleiglanz zu entziehen; sie erfordert Erze, die von fremden Schwefelmetallen möglichst frei sind.

Nicht immer kann man bei der Verhüttung des Bleiglanzes die Grenzen der einzelnen Arbeitsweisen strenge innehalten; man muß vielmehr, wenn es vorteilhaft erscheint, auch Kombinationen der verschiedenen Verfahren in Anwendung bringen.

Die **Röstreaktionsarbeit** wird in Öfen verschiedener Konstruktion ausgeführt und in verschiedener Weise geleitet; von den drei Verfahren, welche sich dafür ausgebildet haben, bringt der Kärntener Prozeß bei langsamer Arbeit aus reichem Erz möglichst viel Blei im Flammenofen aus; der englische Prozeß arbeitet schnell in großen Öfen bei höherer Temperatur, um bei geringem Brennstoffaufwande in möglichst kurzer Zeit viel Metall auszubringen, was aber mit erheblichen Bleiverlusten infolge von Verdampfung verbunden ist. Der schlesische oder Tarnowitzer Prozeß endlich arbeitet ebenfalls in großen englischen Öfen, aber bei niedriger Temperatur und darum langsamer; er vermeidet so die großen Bleiverluste. Die nach dem englischen und schlesischen Verfahren im Flammofen bleibenden Rückstände sind sehr reich an Blei und müssen in Schachtöfen besonders verschmolzen werden.

Bei allen drei Verfahren läßt sich der chemische Prozeß vielleicht durch die folgenden Gleichungen darstellen:

1. Röstperiode: $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$
   $PbS + 2O_2 = PbSO_4$
2. Reaktionsperiode: $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$
   $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$.

Die Vorgänge der Reaktionsperiode und die ihnen entsprechenden heterogenen Gleichgewichte haben in neuester Zeit eine exakte Durcharbeitung durch Schenck und Raßbach erfahren; vgl. hierüber beim Bleisulfid, S. 682ff.

Beim Kärntener Prozeß werden die zur Verhüttung gelangenden silberarmen Schliche mit 65—75 Proz. Blei in Chargen von 180—200 kg auf dem dunkelrot glühenden Herde ausgebreitet und etwa drei Stunden lang bis zum Verschwinden der Schwefelflamme geröstet. Nach dieser Zeit entspricht die Zusammensetzung des Gemenges etwa dem Verhältnis $PbS : PbSO_4 : 2PbO$. Nun wird unter stärkerer Erhitzung gerührt, wobei Blei in eine Vorlage abfließt (Reaktionsperiode). Nach 4—5 Stunden ist die Reaktion beendet, aber etwa die Hälfte des Bleigehaltes der Erze noch als Oxyd und Sulfat im Ofen; darum schließt man an die Rührperiode noch eine „Preßperiode“, in der man glühende Kohlen unter die rückständige Masse „preßt“. Bei gesteigerter Temperatur tritt Reduktion eines Teils des Bleisulfats zu Sulfid ein, worauf eine neue Reaktionsperiode einsetzt, die wiederum etwa 4 Stunden hindurch dauert und das „Preßblei“ liefert, welches naturgemäß durch an-

dere Metalle, wie Kupfer, Antimon u. a., die aus Oxyden durch Kohle entstanden sind, verunreinigt ist. Durch Aussaigern wird das Preßblei gereinigt. Die nunmehr im Ofen verbliebenen Rückstände enthalten noch bis zu 10 Proz. Blei; sie werden auf verschiedene Weise angereichert und dann anderen Einsätzen zugemischt. Der Bleiverlust durch Verdampfen beträgt bis zu 16 Proz.

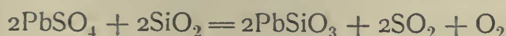
Der Kärntener Prozeß erscheint durch den hohen Brennstoffaufwand und die im Verhältnis zum Einsatz lange Arbeitszeit wenig rationell.

In großen Öfen arbeitet der englische Prozeß, welcher dadurch charakterisiert ist, daß ein Einsatz von 800 kg und darüber in 10—15 cm hoher Schicht möglichst schnell geröstet wird; die Temperatur wird hoch gehalten, doch darf die Masse nicht teigförmig erweichen. Die Reaktion nimmt man bereits vor, wenn auf 2 Mol PbS 1 Mol $PbSO_4$ entstanden ist, so daß nach Ablauf der „Reaktion" noch PbS zurückbleiben muß. Die Reaktionstemperatur wird, um Bleiverluste zu vermeiden, so geregelt, daß die Schmelzmassen nur teigförmig werden, eventuell wird die flüssig gewordene Masse durch Einrühren von Kalk versteift. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zufuhr von Luft neue Bildung von Bleisulfat herbeigeführt, worauf man bei geschlossenen Arbeitstüren eine neue Reaktion einleitet. Dies wiederholt man so lange, als noch eine lohnende Ausbeute an Metall zu erhalten ist. Die im Ofen verbleibenden Rückstände besitzen noch bis zu 50 Proz. Blei und werden in Schachtöfen zugute gemacht. Die Verarbeitung eines Einsatzes dauert etwa 9 Stunden.

Eine Kombination des Kärntener und des englischen Prozesses stellt der schlesische oder Tarnowitzer Prozeß dar. Er arbeitet mit Einsätzen von 3000—4000 kg Erz von 70—75 Proz. Bleigehalt in großen englischen Öfen, röstet langsam auf das beim Kärntener Prozeß angegebene Verhältnis zwischen Sulfid, Oxyd und Sulfat und gewinnt in dem Flammofen nur das Blei, welches während der Reaktion ausschmilzt, doch wird diese durch Zusätze von bleioxydhaltigen Hüttenprodukten, wie Flugstaub, Abstrich, Glätte usw. befördert. Die bis über 50 Proz. Blei enthaltenden Rückstände werden im Schachtofen zugute gemacht. Durch Vermeidung der Preßperiode des Kärntener Prozesses erhält man reineres Blei, geringere Bleiverluste und billigeres und schnelleres Ausbringen, da die große Charge in 11—12 Stunden verarbeitet ist.

Die **Röstreduktionsarbeit** wird, obwohl für alle Bleierze ohne Ausnahme verwendbar, gewöhnlich nur für solche herangezogen, die viel Kieselsäure sowie andere Schwefelmetalle enthalten. Dem Reduktionsprozeß geht auch hier ein Röstprozeß voran, bei dem man möglichst nur Oxyde als Endprodukte zu erhalten, den Schwefel aber völlig zu verbrennen sucht. Arsen und Antimon werden dabei zum größten Teil als Oxyde verflüchtigt. Einen Teil des Schwefels läßt man jedoch zurück, wenn das Erz kupferhaltig ist, um die Bildung eines Kupfersteines zu ermöglichen.

Selbst bei sorgfältig geführter Röstung bleibt stets auch Bleisulfat zurück. Um letzteres zu zerlegen, greift man zum „Schlackenrösten", man setzt gegen Ende der Röstung Quarzzuschläge zu, wodurch unter Bildung von SO_2 Bleisilicat



$$2PbSO_4 + 2SiO_2 = 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

entsteht.

Als Röstverfahren wird in neuerer Zeit vielfach mit Erfolg das Verfahren von Huntington-Heberlein[766, 767]) angewandt, das eine glattere Überführung

der Bleierze in Bleioxyd gestattet als die älteren Methoden. Der ursprüngliche (von Huntington und Heberlein ausgearbeitete) Prozeß besteht in einer Verröstung des Bleiglanzes mit gebranntem Kalk in Flammöfen bei ca. 700° unter reichlicher Luftzufuhr und in einer unmittelbar daran angeschlossenen Behandlung des heißen pulverförmigen Röstgutes mit gepreßter Luft in konischen Konvertern bei 500°. Dabei tritt lebhaftes Ausstoßen von schwefliger Säure ein, das mit starker Wärmeentwicklung verknüpft ist, so daß sich jede äußere Wärmezufuhr erübrigt. Das Gemenge sintert allmählich zusammen, und man erhält ein Gemenge aus Bleioxyd, Gangart und Calciumsulfat. Das nachfolgende reduzierende Verschmelzen dieser Masse soll sich weit billiger und glatter gestalten, als dies bei dem auf gewöhnlichem Wege gewonnenen Röstgut der Fall ist.

Die Bedeutung des Kalkzusatzes beim Huntington-Heberlein-Prozeß ist noch immer nicht recht aufgeklärt. Die Erfinder glauben, daß in der Vorröstperiode bei 700° aus Kalk und Sauerstoff Calciumsuperoxyd, CaO_2, gebildet wird, welches dann in der folgenden Röstperiode bei 500° das Bleisulfid zu Bleisulfat oxydiert. Schließlich soll das Bleisulfat beim Erweichen der Masse mit Bleisulfid nach



$$PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$$

reagieren. Daß in der Vorröstperiode ein Sauerstoffüberträger gebildet wird, mag zutreffen; daß dieser jedoch Calciumsuperoxyd ist, kann man nach Borchers[767]) als ausgeschlossen erachten, da diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen gar nicht stabil ist. Hingegen könnte sich aus PbO (durch Röstung entstanden), CaO und Sauerstoff Calciumplumbat oder -plumbit bilden. In der Tat stellte Borchers gemeinsam mit Huppertz fest, daß man die Verröstung bei 700° ersparen kann, wenn man Glätte mit Kalk bei niederer Temperatur röstet und das gebildete Plumbat durch Sulfid im angewärmten Konverter zuschlägt.

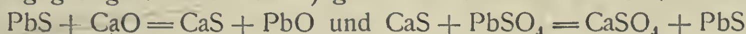
Der Prozeß ist von Savelsberg[893]) modifiziert worden; nach letzterem umgeht man die vorherige Röstung, mischt das Roherz mit Kalkstein, kieseligen Zuschlägen und Wasser, um einer Entmischung vorzubeugen, und verbläst direkt im Konverter. Savelsberg betrachtet den Kalkstein hauptsächlich als Auflockerungsmittel; außerdem mäßigt er durch seine Zersetzung in CaO und CO_2 die Reaktionstemperatur. Letzterer Punkt kann jedoch nicht von großer Bedeutung sein, denn nach Carmichael und Bradford kann man auch Gips statt Kalkstein zusetzen.

Hofmann, Reynolds und Wells[894]) studierten den Einfluß wechselnder Kalksteinzusätze auf das Resultat des Savelsberg-Prozesses. Bei Galenit mit quarziger Gangart und wenig Zinkblende können die Kalk- und Quarzmengen in weiten Grenzen variieren. Am besten bewährt sich ein Zusatz von 20—26 Proz. des Erzgewichtes, wenn die Schlackenbildner beim Verschmelzen eine Singulosilicatschlacke, von 20 Proz., wenn sie eine Subsilicatschlacke liefern.

Die günstige Wirkung der verschlackenden Röstung beim Huntington-Heberlein-Verfahren führt Mostwitsch[468]) auf die Bildung von Bleisilicaten zurück. Bei Temperaturen, welche über 700—750° liegen, wird das gebildete PbO von SiO_2 zum Silicat gebunden, und das entstehende Bleiglas vermag weitere Mengen von PbO zu lösen. Auf diese Weise wird das Bleioxyd der Einwirkung der Röstgase entzogen und seine Umwandlung ins Sulfat

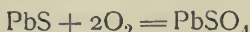
verhindert. Über die Rolle der Bleisilicatbildung bei der Bleigewinnung s. auch S. Hilpert[985]).

Damit ist allerdings dem günstigen Einfluß des Kalkzusatzes noch nicht Rechnung getragen. Weiller[895]) glaubt letzteren durch die Reaktionen



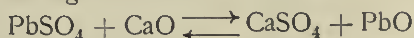
$$PbS + CaO = CaS + PbO \quad \text{und} \quad CaS + PbSO_4 = CaSO_4 + PbS$$

erklären zu können. Dagegen machte jedoch Richter[897]) geltend, daß die erstgenannte der beiden Reaktionen gerade im umgekehrten Sinne verläuft. Nach Tandler[896]) kommen als Hauptprozesse nur die quantitativ verlaufende Reaktion



$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

und die zu einem Gleichgewichtszustande führende Reaktion



$$PbSO_4 + CaO \rightleftarrows CaSO_4 + PbO$$

zur Geltung; die Gleichgewichtskonstante der letzteren Reaktion soll für das Endresultat maßgebend sein.

Reduktionsarbeit. Das bei guter Röstung (nach der Schlackenröstung) wesentlich aus Bleioxyd und Bleisilicat neben Kupfer, Silber, Gold u. a. bestehende Röstgut wird in grobe Stücke zerschlagen und mit Koks, eisenoxydulhaltigen Zuschlägen und Flußmitteln, wie Kalkstein und Schlacken von der eigenen Arbeit im Hochofen reduzierend verschmolzen. Der Zusatz von Eisenoxydul ist notwendig, um das Bleisilicat in Bleioxyd zu zerlegen, das dann durch Kohlereduktion in Blei übergeht.

Das Verschmelzen wird in Gebläseschachtöfen vorgenommen. In ihrer Konstruktion sind in neuerer Zeit erhebliche Änderungen vorgenommen worden.

Das erschmolzene Metall wird in eiserne Herde abgestochen, in denen sich zuoberst der aus Eisen-, Blei- und Kupfersulfid bestehende Bleistein, zuunterst das metallische Blei ansammelt.

Der Stein wird durch Rösten in Kilns und Verschmelzen der so erhaltenen Röstpost mit geeigneten Zuschlägen und mehrfache Wiederholung dieser Operationen unter Erschmelzung von Blei und Verschlackung von Eisen auf einen 30—40 Proz. Kupfer haltenden Kupferstein verarbeitet.

Die **Niederschlagsarbeit** findet im Oberharz, in Spanien und in Nordamerika Anwendung. Sie beruht auf dem „Niederschlagen" des Bleis aus dem Glanz durch Eisen. Metallisches Eisen wird nur verwendet, wenn der Prozeß in Flammöfen oder niedrigen Schachtöfen ausgeführt wird. Im allgemeinen ist Eisen ein zu teurer Rohstoff, weshalb man an seiner Stelle Kiesabbrände, gerösteten Bleistein, eisenoxydhaltige Schlacke u. dergl. Oxydmaterial mit Koks in Hochöfen zum Bleiglanz setzt, wobei Schwammeisen entsteht und durch seine feine Verteilung zur intensiven Wirkung kommen kann. Leider verläuft die Niederschlagsarbeit nicht entfernt in dem durch die Gleichung $Fe + PbS = Pb + FeS$ angedeuteten Verhältnisse; vielmehr bildet ein sehr erheblicher Teil des PbS mit FeS einen Stein (mit 7—15 Proz. Pb, 3—8 Proz. Cu, 0,02—0,0325 Proz. Ag), der nur durch sehr hohe Temperatur einigermaßen bleiarm wird; dies aber erfordert sehr viel Brennmaterial und ist infolge von Bleiverdampfung mit großen Verlusten verknüpft.

Über die Konstitution des Bleisteins geben metallographische Untersuchungen von Weidmann[974]), K. Friedrich und Leroux[959]) und K. Friedrich[364]) einige Auskunft. Mischungen aus PbS und FeS enthalten sicher keine Verbindungen der beiden Sulfide, ebensowenig schwefelreichere Systeme; auch Pb und PbS scheiden sich aus dem Schmelzfluß unverbunden

aus. Ebenso bilden Fe und FeS nach Treitschke und Tammann[976]) keine Verbindungen. Eine vollständige Untersuchung des ternären Systems Pb—Fe—S steht jedoch noch aus.

Das nach dem einen oder anderen der beschriebenen Verfahren fallende Blei heißt Werkblei; in ihm ist das Blei mit einer Reihe anderer Metalle legiert, wie folgende aus Schnabels Metallhüttenkunde[1]) entnommenen Analysen von Hampe zeigen:

		Werkblei von Clausthal	von Lautenthal
Proz.	Pb	98,29	98,97
	Cu	0,1862	0,2838
	Sb	0,7203	0,5743
	As	0,0064	0,0074
	Bi	0,0048	0,0082
	Ag	0,1412	0,1421
	Fe	0,0064	0,0089
	Zn	0,0028	0,0024
	Ni	0,0023	0,0068
	Co	0,00016	0,00035
	Cd	Spur	Spur

Das Werkblei wird einer **Raffination** unterworfen, um es von seinen Beimengungen, die zum Teil seine Eigenschaften stark beeinflussen, nach Möglichkeit zu befreien. Für manche Zwecke, wie für Herstellung von Bleiweiß und Akkumulatorenplatten, ist nur reinstes Blei zu verwenden.

Die Entfernung vieler Beimengungen des Werkbleis läßt sich durch ein oxydierendes Schmelzen erreichen, weil sie, mit Ausnahme von Kupfer, Wismut und den Edelmetallen, eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben als das Blei. So entfernt man z. B. Zink, Eisen und Nickel durch Einleiten von Wasserdampf in das geschmolzene Metall (Polen); Zinn, Arsen und Antimon werden entfernt, indem man das Blei auf dem Herde eines Flammofens einschmilzt und Luft darüber streichen läßt, wobei sich nacheinander Bleistannat, Bleiarsenat und Bleiantimonat auf der Oberfläche bilden und abgezogen werden. Bleiantimonat wird durch reduzierendes Schmelzen mit Koks auf 10—30 Proz. Antimon haltendes „Hartblei" verarbeitet, welches namentlich für Buchdruckerlettern verbraucht wird.

Die Entfernung von Kupfer beruht auf der Bildung einer strengflüssigen Bleikupferlegierung, die gleichzeitig nahezu den ganzen Gehalt des Werkbleis an Nickel, Kobalt, Schwefel, sowie etwas Arsen aufnimmt. Diese Legierung schmilzt schwerer als Blei und kann entweder von der Oberfläche des Bleibades abgezogen werden oder sie bleibt beim Aussaigern, d. h. beim langsamen Einschmelzen des Rohmetalls, auf der schwach einem Sumpfe zugeneigten Sohle eines Flammenofens in Form von „Saigerdörnern" auf dem Herde zurück, nachdem das Blei in den Sumpf geflossen ist.

Auch durch Einrühren von Zink (Entsilberungsprozeß nach Parkes) in geschmolzenes Blei läßt sich Kupfer als auf dem Bade schwimmende und abschöpfbare Zinkkupferlegierung abscheiden.

Durch alle die vorgenannten Operationen wird ein Wismutgehalt nicht entfernt. Man befreit das Blei davon erst beim Abtreiben. Das Werkblei wird auf dem Mergelherde eines Gebläseflammofens, dem sog. Treibherde, ohne Wind eingeschmolzen, wonach es sich läutert, Zinn-Arsen-

Antimonverbindungen ausscheidet, die abgestrichen werden (s. o.). Dann beginnt der Treibeprozeß. Durch Überstreichen von Gebläseluft über das Metallbad wird das Blei oxydiert und fließt als Glätte vom Herde ab. Diese ist zunächst ziemlich rein und wird durch reduzierendes Schmelzen, das sog. Glättefrischen, auf Weichblei verschmolzen. Später oxydiert sich auch das Wismut und fließt mit der Glätte ab; diese Fraktion wird besonders gesammelt und auf Wismut verarbeitet. Ist alles Blei auf dem Herde abgetrieben, so bleibt das Silber zurück.

Während die metallurgische Gewinnung des Bleis wohl niemals durch ein elektrolytisches Verfahren zu ersetzen sein dürfte, leistet die Elektrolyse bei der Raffination des Bleis gute Dienste; namentlich wird der erwähnte Gehalt an Wismut, der dem metallurgisch gewonnenen Blei stets anhaftet und dessen Entfernung für die Verwendung des Bleis zur Darstellung von Farbstoffen von höchster Wichtigkeit ist, auf diesem Wege leicht abgetrennt und nutzbar gemacht. Eine gewisse Schwierigkeit bereitete die Wahl eines geeigneten Elektrolyten, da das Sulfat und Chlorid schwer löslich sind, und die üblichen Bleisalzlösungen das Metall bei der kathodischen Abscheidung schwammig oder in langen Nadeln (Bleibaum) ausfallen lassen, was zu Kurzschlüssen Anlaß geben kann. Diese Störungen vermeidet das Verfahren von A. G. Betts[116]), nach dem man eine Lösung von Bleisilicofluorid als Elektrolyt benutzt; das Blei scheidet sich dann in dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, namentlich wenn man dem Bade einen kleinen Gelatinezusatz (0,01 Proz.) gibt. Der Elektrolyt wird hergestellt, indem man 35 proz. Flußsäure durch gemahlenen Quarz filtriert, d. h. in Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt, und mit Bleicarbonat versetzt. Die Lösung soll ca. 60—90 g Blei auf 100 g freie Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten. Der Gang der Elektrolyse ist ähnlich wie bei der Kupferraffination, doch haftet der Anodenschlamm hier ganz fest an den Resten der Bleianoden und kann daher ohne Mühe entfernt werden. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Badspannung von 0,36—0,42 Volt und einer Stromdichte von 0,009—0,01 Amp./qcm. Man erhält ein Blei, das nur noch wenige Tausendstel Prozent Bi enthält (vergl. die folgende Tabelle):

	Cu	Bi	As	Sb	Ag	Pb	
Rohblei . . .	1,40	0,14	7,4	4,0	0,64	87,14	Proz.
Reinblei . . .	0,0010	0,0022	0,0025	0,0017	—	—	„
Anodenschlamm	9,3	0,52	44,58	25,32	4,7	10,3	„

Das Verfahren findet in Nordamerika technische Anwendung. Über die bisherigen praktischen Ergebnisse s. Betts[982]).

Betts[899]) hat neuerdings gezeigt, daß die Kieselflußsäure durch zahlreiche andere Säuren, z. B. durch Äthylsulfosäure, Benzolmono- und -disulfosäure, Methyl- und Äthylschwefelsäure, insbesondere aber durch Borflußsäure ersetzt werden kann. Als Zusätze eignen sich außer Gelatine Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, Phenole, Ameisensäure usw.

Betts und Valentine[898]) haben auch versucht, ein schmelzelektrolytisches Verfahren zur direkten Gewinnung des Bleies aus dem Bleiglanz auszuarbeiten; sie elektrolysierten Auflösungen des Sulfids in geschmolzenem Bleichlorid oder Natriumchlorid noch unterhalb der Rotglut und erhielten bei 1—1,25 Volt rasch Bleiabscheidung an der Kathode. Die Verunreinigungen des natürlichen Glanzes bedingen jedoch Komplikationen.

Das von der Technik gelieferte Reinblei besitzt, wie aus den obigen Analysen zu ersehen ist, bereits einen hohen Grad von Reinheit. Um ein ganz reines Blei darzustellen, behandelt man in der Laboratoriumspraxis eine Bleiacetatlösung mit dünnen Bleiblättern mehrere Stunden in der Wärme zur Ausfällung etwa vorhandenen Kupfers oder Silbers, fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat und behandelt mit Ammoniumcarbonat, bis das Sulfat in Carbonat umgesetzt ist. Dieses wird durch Erhitzen im Tiegel in das Oxyd verwandelt und letzteres durch Schmelzen mit Cyankalium zu metallischem Blei reduziert[792, 793]).

Physikalische Eigenschaften des Metalls. Das Blei ist ein bläulichweißes, auf frischer Schnittfläche stark glänzendes Metall. An der Luft verliert es infolge von Oxydation rasch seinen Glanz; es überzieht sich mit einer dünnen, mattgrauen Schicht, die vermutlich aus Bleisuboxyd, Pb_2O, besteht. Je reiner das Metall ist, um so weißer und weicher ist es.

Für das spezifische Gewicht des Metalls liegen folgende Angaben vor:

Spez. Gewicht	Zustand	Autor
$d_{24}^{24} = 11{,}372$	gegossen	Reich[777])
$d_{4}^{0} = 11{,}352$	gegossen	Reich[777])
$d_{24}^{24} = 11{,}376—11{,}383$	gewalzt	Reich[777])
$d_{4}^{0} = 11{,}358—11{,}365$	gewalzt	Reich[777])
$d_{0}^{13,5} = 11{,}376$	—	Matthiessen[778])
$d_{4}^{20} = 11{,}193$	—	Tomlinson[779])
$d_{4}^{20} = 11{,}3415$	im Vakuum destilliert, ungepreßt	Kahlbaum, Roth u. Siedler[780])
$d_{4}^{20} = 11{,}3470$	im Vakuum destilliert, auf 10 000 Atm. gepreßt	Kahlbaum, Roth u. Siedler[780])
$d^{325} = 11{,}005$	fest	Vicentini u. Omodei[781])
$d^{325} = 11{,}645$	flüssig	Vicentini u. Omodei[781])

Weitere Angaben s. St. Claire-Deville[782]), Roberts und Wrightson[783]).

Setzt man die lineare Ausdehnung des Metalls als Temperaturfunktion 1. Grades an, $l_t = l_0\,(1 + \beta t)$, so ergeben sich nach den Messungen verschiedener Autoren folgende Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten β:

40^0	$0{,}2924 \cdot 10^{-4}$	Fizeau[814]),
50^0	$0{,}2948 \cdot 10^{-4}$	Fizeau[814]),
$0—100^0$	$0{,}2799 \cdot 10^{-4}$	Matthiessen[816]),
$16—100^0$	$0{,}2936 \cdot 10^{-4}$	Glatzel[815]),
ca. 320^0	$0{,}295 \cdot 10^{-4}$	Vicentini und Omodei[817]).

Nach Matthiessen[816]) ist genauer:

$$l_t = l_0\,(1 + 0{,}2726 \cdot 10^{-4}\,t + 0{,}74 \cdot 10^{-8}\,t^2) \text{ für } 14^0 < t < 94^0.$$

Der kubische Ausdehnungskoeffizient für das flüssige Metall beträgt nach Vicentini und Omodei[817]) $1{,}29 \cdot 10^{-4}$ für $t = 325$ bis 357^0.

Blei ist dimorph. Im allgemeinen erhält man es in regulären Formen, so bei der Kristallisation aus seiner Schmelze oder bei der langsamen Fällung aus Elektrolytlösungen durch Zink[840, 841]). In der anderen Form ist das

Blei wahrscheinlich monosymmetrisch. Nach O. Lehmann[795]) erhält man bei der elektrolytischen Abscheidung des Bleis das Metall je nach der Stromdichte in der regulären oder in der anderen Form.

Der Schmelzpunkt, den Heycock und Neville angeben, soll sich nach Landolt-Börnsteins Tabellen auf diese letztere Form beziehen, er weicht jedoch nicht von dem gewöhnlichen Schmelzpunkt ab, so daß diese Modifikation bei höheren Temperaturen vielleicht nicht stabil ist. Eine genaue Kenntnis der Dimorphieverhältnisse des Bleis fehlt noch.

Der Schmelzpunkt des Bleis liegt jedenfalls nahe bei 327°, wie aus folgenden Messungen hervorgeht:

Heycock und Neville[915]):	327,60°,
Callendar[916]):	327,7°,
Holborn und Day[818]):	326,9° (Gasthermometer),
Fay und Gillson[819]):	322° (Thermoelement),
Vicentini und Omodei:	325°.

Die Schmelzwärme pro 1 kg beträgt nach Angaben verschiedener Autoren[837, 838, 839]) 5,37—5,32 Cal, somit pro 1 g-Atom 1,1 Cal; Rudberg[836]) fand etwas abweichend 5,86 Cal.

Blei siedet nach Krafft[820]) im Vakuum des grünen Kathodenlichtes je nach der Steighöhe der Dämpfe bei 1140—1173°. Carnelley und Williams[877]) geben 1450—1600° (Druck?) als Verdampfungstemperatur an. Nach Schuller[786]) und Kahlbaum[780]) verdampft es im Vakuum bereits merklich bei lebhafter Rotglut, siedet jedoch erst bei starker Weißglut. Dampfdichtebestimmungen von v. Wartenberg[862]) bei 1870° C ergaben, daß der Pb-Dampf bei dieser Temperatur einatomig ist. Die kritische Temperatur des Bleis berechnet Guldberg[798]) zu 2000°; der Rechnung liegt die Annahme zugrunde, daß die kritische Temperatur des Quecksilbers 1000° ist. Das Blei zeigt nach der Destillation glänzende, auffallend helle, kleine Kugeln, dazwischen stark angeschmolzene Kristalle, Kombinationen von Oktaeder und Würfel (Kahlbaum[780])).

Auch die Lösungen des Bleis im Quecksilber enthalten das Blei im einatomigen Zustande, wie G. Meyer[799]) durch elektromotorische, Ramsay[800]) durch Gefrierpunktsmessungen zeigte; eine Bindung des Lösungsmittels kann natürlich auf Grund dieser Methoden weder festgestellt noch ausgeschlossen werden.

Blei besitzt eine sehr geringe Härte; insbesondere ist es das weichste der gewöhnlichen Schwermetalle. Auf diese Eigenschaft gründet sich nicht zum wenigsten seine bequeme Verarbeitung (Röhrendarstellung). Spring[807]) konnte zeigen, daß Blättchen von Blei unter 2000 Atm. Druck zu einer kompakten Masse gepreßt werden. Dewar[851]) brachte das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 7,5 Tonnen, bei 170° jedoch erst unter 67,5 Tonnen zum Fließen. Die absolute Härte ist nach Auerbach[813]) 10 kg/qmm (gegen 95—143 für Kupfer). In der Härteskala (Diamant = 10) erhält Blei die Nummer 1,5 (Rydberg). Kürth[860]) ermittelte die Härten aus Ritzbreiten bei bekannter Belastung der ritzenden Spitze; für Blei und einige andere Metalle ergaben sich folgende Zahlen:

Pb	Sn	Au	Stahl
5,7	14,5	48	107—232

Die Festigkeit beträgt gegen

	Zug	Druck
	2,1	5 kg/qmm für das gezogene Metall,
	1,8	5 kg/qmm für das angelassene Metall.
Zum Vergleich für Kupfer:	40	60 kg/qmm[813]).

Die Dehnungsgrenze, d. h. der Zug, bei dem Blei eine eben merkliche, bleibende Dehnung erleidet, ist 0,3 kg/qmm. Den Elastizitätsmodul E fanden

Wertheim[808])	bei 15⁰	1803 kg/qmm für gezogenes Blei,
		1727 kg/qmm für angelassenes Blei,
Cl. Schäfer[809])	bei 20⁰	1493 kg/qmm,
Grüneisen[855])		1786 und 1656 kg/qmm.

Das Verhältnis μ der Querkontraktion zur Längsdilatation ist nach Grüneisen[983]) 0,45. Der Torsionsmodul ist nach Schäfer[809]) bei 20⁰ 550, sein Temperaturkoeffizient 78,7. Grüneisen[983]) berechnet den Schub- und Scherungsmodul (für homogenes, isotropes Material mit dem Torsionsmodul identisch) aus E und μ nach Poisson zu 573 kg/mm². Siehe ferner Amagat[810]), Katzenelsohn[811]), Mallock[812]). Die Schallgeschwindigkeit im Blei ist nach Masson[834]) 1320 m/sec, nach Wertheim[835]) 1227 bei 15—20⁰ für weiches Metall.

Die mittlere Kompressibilität (d. i. die mittlere elastische Volumänderung unter dem Einfluß von 1 Megabar = 0,987 Atm.) fand Richards[856]) zu $2{,}2 \cdot 10^{-6}$, Grüneisen[983]) berechnet aus E und μ $2{,}0 \cdot 10^{-6}$. Durch Druck und Zug erleiden regelmäßig ausgebildete Kristalle des Bleis Veränderungen, die nachträglich bis zur Dekristallisation in kleinere Partikel führen[849]).

Die Oberflächenspannung α des flüssigen Metalles beträgt beim Schmelzpunkt 51,94 mg/mm, ihr Temperaturkoeffizient γ 0,000287, die spez. Kohäsion a^2 9,778 mm², deren Temperaturkoeffizient 0,000166. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie berechnet sich danach zu 0,77; er ist wesentlich kleiner als im allgemeinen bei normalen, nicht assoziierten Flüssigkeiten (Siedentopf[784])). Nach Stas[789]) zeigt nur ganz reines Blei beim Schmelzen eine konvexe Oberfläche; bei Anwesenheit kleiner Mengen von Oxyd oder Sulfid ist sie flach.

Die Viskosität des geschmolzenen Bleis ist nach Fawsitt[984])

bei	330⁰	347
Visk. in C-G-S-Einh.	0,0320	0,0293
Dichte	10,65	10,62

Blei ist in geschmolzenen Salzen löslich (Metallnebelbildung). So wird nach Helfenstein[197]) eine Bleichloridschmelze, die sich über einem Regulus des geschmolzenen Metalles befindet, zunächst gelb, bei 650⁰ schwarz; bei der Abkühlung kondensiert sich das Metall wieder.

Für die wahre spezifische Wärme des festen Metalles fand Naccari[785, 803])

bei	18	50	100	150	200	250	300⁰
	0,02993	0,03040	0,03108	0,03176	0,03244	0,03312	0,03380

Die mittlere spez. Wärme ist nach Bartoli und Stracciati[805]) zwischen 100⁰ und

10	12	14	16	18	20⁰
0,030884	85	86	88	89	90

Nach Le Verrier[804]):	Zwischen	0—230°	0,038,
		250—300°	0,0465.
Nach Behn[821]):	Zwischen	—186—18°	0,0296,
		18—100°	0,0310.
Nach Schmitz[822]):	Zwischen	—192— ca. 20°	0,0293,
		20—100°	0,03046.
Nach Tomlinson[779]):	Zwischen	0—100°	0,03151,
Nach Spring[823]):	Zwischen	16—292°	0,03437.
Für das flüssige Metall:		bis 310°(?)	0,03556,
		bis 360°	0,04096.

Die Atomwärme bei gewöhnlicher Temperatur ist demnach etwa 6,2, Blei folgt also der Dulong-Petitschen Regel.

Für das absolute Wärmeleitvermögen k (c-g-s, Zentesimalgrade) liegen folgende Angaben vor:

15°	0,081	Berger[875]),
0°	0,0836	Lorenz[824]),
100°	0,0764	
—183°	0,108	Macchia[861]),
4—45°	0,0825	
18°	0,0827	Jaeger und Diesselhorst[825]).
100°	0,0815	

Die relative Wärmeleitfähigkeit (Ag = 100) ist 8,5[876]).

Der Brechungsexponent des Metalls für die Linien $\lambda = 589$ und 630 $\mu\mu$ ist 2,01 und 1,97 (Drude), für rotes Licht 2,2 (Haughton[813])).

Das elektrische Leitvermögen ist für zahlreiche Temperaturen und an verschiedenen Bleimaterialien gemessen worden. Die folgenden Leitfähigkeiten sind in rez. Ohm pro cm-Würfel als Einheit ausgedrückt.

Temp.:		Leitvermögen:	Autor:
0°		$5{,}04 \cdot 10^4$	Benoit[826])
7°		5,35	H. F. Weber[827])
0°		5,18	Bergmann[828])
0°		5,14	Lorenz[824])
100°		3,60	
318°		1,06	Vicentini und Omodei
—183°	kalt gepreßt	16,6	Dewar und Fleming[831])
— 78°	kalt gepreßt	7,11	
0°	kalt gepreßt	4,91	
90,4°	kalt gepreßt	3,57	
196,1°	kalt gepreßt	2,71	
18°	(Draht)	4,80	Jaeger und Diesselhorst[825])
18°	(Stab)	4,84	
100°	(Draht)	3,61	
100°	(Stab)	3,64	
Smp.	(fest)	1,98	de la Rive[830]).
„	(flüss.)	1,04	
358°		1,00	
860°		0,81	

Siehe ferner Berget[829]).

Vicentini und Omodei[832]) stellen die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur als kubische Funktion mit den Konstanten

$$a = 0{,}004039, \quad b = 0{,}0_7 8117, \quad c = 0{,}0_8 3214$$

dar, gültig von 0° bis zum Schmelzpunkt. Andere Autoren berechnen lineare Interpolationsformeln:

a = 0,0041 für 0—100° (Dewar und Fleming[831]),

a = 0,0043 für 18—100° (Jaeger und Diesselhorst[825]).

Für das flüssige Metall ist a = 0,00052[832]). Den Widerstand bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen untersuchte Niccolai[859]). Der Widerstand nimmt durch Druck ab. Nach Williams[857]) beträgt die relative Abnahme (dR/R) 0,0143 pro 1 Atm.

Die thermoelektrischen Kräfte pro 1° Temperaturdifferenz betragen nach Noll[806]) bei 50° gegen Blei für

Cd	Zn	Ag	Au	Cu	Sn	Al	Pt (rein)	
+4,17	+3,32	+2,68	+3,10	+3,22	—0,067	—0,41	—4,09	Millivolt

Mg	Fe	Neusilber	Ni	Hg	
—0,113	+11,84	—14,68	—20,558	—4,03	Millivolt.

Das —-Zeichen bedeutet, daß der Strom in der warmen Lötstelle vom Blei zum Metall fließt. Siehe bei Noll auch die Zusammenstellung älterer Messungen.

Gegen Platin wurden gefunden:

bei	—190	—100	+100°	
ε	+0,21	—0,12	+0,44	Millivolt (Dewar und Fleming[833]))
			+0,41	„ (Jaeger und Diesselhorst[825])).

Die andere Lötstelle war auf 0° gehalten. In ihr geht der Strom bei positivem ε vom Pb zum Pt. Siehe ferner über Thermokräfte beim Blei[842, 843]).

Der Diffusionskoeffizient des Bleis im Quecksilber beträgt nach von Wogau[858]) bei 9,4° 1,50 qcm/Tag; bei 99,2° 1,92 qcm/Tag. G. Meyer[797]) gibt ihn zu 1,37 an.

Blei zeigt im allgemeinen einen kleinen Sauerstoffgehalt (Okklusion oder Oxydation?). Mit je mehr Kupfer das Blei verunreinigt ist, um so mehr Sauerstoff ist in ihm enthalten. Vielleicht ist der Sauerstoff überhaupt an die Fremdmetalle gebunden[788]). Als sichergestellt ist hingegen zu erachten, daß Blei Wasserstoff zu okkludieren vermag. Diese Tatsache ist mehrfach für die Theorie des Bleiakkumulators herangezogen worden[801]).

Die Beobachtung Campbells[903]), daß das Blei und seine Verbindungen radioaktiv seien, hat sich neuerdings als irrtümlich erwiesen. Dem Blei des Handels haftet im allgemeinen Radium D, E und F an; nach deren Abtrennung erweist sich das Blei als inaktiv (Elster und Geitel[904]), MacLennan[905])).

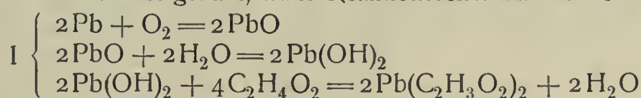
Nach der Atomzerfallshypothese ist das Blei vermutlich als ein Abbauprodukt des Urans und Radiums anzusehen. Für einen weiteren Zerfall des Bleis liegen nach dem eben Bemerkten keine Anzeichen vor.

Chemische Eigenschaften des Metalles. Blei ist ein ziemlich unedles und reaktionsfähiges Metall. Sein chemischer Angriff wird jedoch in vielen Fällen durch die Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen und durch die Bildung schützender Überzüge gehemmt; außerdem aber bedingt die Überspannung des Wasserstoffs am Blei, daß letzteres vielfach einen edleren Charakter zeigt, als nach seiner Stellung in der elektrolytischen Spannungsreihe zu erwarten wäre.

Blei tritt mit Fluor in lebhafter Reaktion zum Fluorid zusammen (Moissan[865])). Durch die andern Halogene wird es weniger angegriffen, am wenigsten vom Jod. Die Einwirkung des Sauerstoffs ist, je nach den

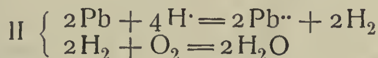
Bedingungen, sehr verschiedenartig. Fein verteiltes Blei, wie man es u. a. durch Reduktion von Bleitartrat bei möglichst tiefer Temperatur erhält[863]), ist pyrophor. Kompaktes Blei wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur oberflächlich, vermutlich zum Suboxyd, oxydiert. Beim Schmelzen an der Luft zeigt das Metall bunte Anlauffarben und bedeckt sich allmählich mit sog. „Bleiasche", einem grauen, wesentlich aus Pb_2O bestehenden Pulver. Bei Rotglut oxydiert es sich zu Bleioxyd und weiter — vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht über 550° steigt — zu Mennige.

Auch der Angriff, den Blei durch wäßrige Lösungen, insbesondere durch verdünnte Säuren erleidet, beruht auf der Wirkung des Sauerstoffs. Obwohl das Blei nach seinem Normalpotential (s. u.) um etwa 0,1 Volt unedler ist als der Wasserstoff, vermag es doch im allgemeinen keinen Wasserstoff aus sauren Lösungen zu entwickeln, da dieser am Blei erst mit großer Überspannung (nach Caspari[791]) 0,64 Volt) abgeschieden wird. Infolgedessen werden bei Sauerstoffausschluß keine merklichen Bleimengen gelöst, und andrerseits findet der Metallangriff um so rascher statt, je reichlicher der Zutritt von Luft oder Sauerstoff erfolgt. (S. die Zusammenstellung der älteren Literatur dieses Gegenstandes bei Wolffhügel[889])). Sackur[888]) hat durch eine systematische Untersuchung gezeigt, daß die Konzentration und Stärke verdünnter Säurelösungen die Lösungsgeschwindigkeit des Bleis nicht wesentlich beeinflußt und daß vielmehr die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Lösung zur Metalloberfläche der bestimmende Faktor ist. Sackur weist darauf hin, daß für den Mechanismus der Bleiauflösung, z. B. durch verdünnte Essigsäure, zwei Reaktionsschemata denkbar sind:



$$\text{I}\begin{cases} 2\,Pb + O_2 = 2\,PbO \\ 2\,PbO + 2\,H_2O = 2\,Pb(OH)_2 \\ 2\,Pb(OH)_2 + 4\,C_2H_4O_2 = 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O \end{cases}$$

oder



$$\text{II}\begin{cases} 2\,Pb + 4\,H^{\cdot} = 2\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H_2 \\ 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \end{cases}$$

Der relativ rasche Angriff des Bleis im Vergleich zu Zinn, einem Metall von ungefähr gleichem elektrolytischen Lösungsdruck, wäre nach I dahin zu deuten, daß die Oxydations- und Hydratationsgeschwindigkeiten beim Blei große sind, nach II dagegen müßte man annehmen, daß Blei die Knallgasbildung katalytisch beschleunigt, ein Resultat, das von Sackur[890]) auch auf anderem Wege hergeleitet worden ist. Aus den Versuchen über die Angriffsgeschwindigkeit ist eine Entscheidung zwischen I und II nicht zu gewinnen.

Von besonderer Bedeutung ist die Angriffsfähigkeit des reinen O_2- und CO_2-haltigen Wassers sowie verdünnter Salzlösungen. Da die gewöhnlichen Trinkwässer zu diesen Lösungen gehören und zu ihrer Fortleitung vielfach bleierne Röhren dienen, mußte die Frage nach ihrem Bleilösungsvermögen aus hygienischen Gründen vielfach in Angriff genommen werden (s. Wolffhügel[889]), ferner u. a. [846, 847, 866, 867, 868])). Hinreichende Klarheit in praktischer und theoretischer Beziehung ist jedoch erst neuerdings durch eine im Kaiserlichen Gesundheitsamte durchgeführte Untersuchung von Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach[891]) erreicht worden. Es wurde festgestellt, daß destilliertes lufthaltiges Wasser so viel Blei zu lösen vermag, wie seinem Sauerstoffgehalt entspricht. So wurden Löslichkeiten bis etwa 140 mg Blei im l beobachtet; eine solche Lösung ist bereits an Bleihydroxyd übersättigt; sobald dieses ausfällt, sinkt die Löslichkeit auf etwa 110 mg Blei/l.

(Vgl. beim Hydroxyd S. 677.) Eine so hohe Löslichkeit wird jedoch im Leitungswasser nicht beobachtet. Dies beruht auf der Gegenwart von Kohlensäure, die zur Fällung eines weit weniger löslichen Carbonats führt. Ein Wasser mit einem Gehalt von etwa 8 mg Sauerstoff und 40 mg Kohlensäure löst nur noch etwa $^1|_{10}$ der vom CO_2-freien Wasser gelösten Menge. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Lösungsgleichgewicht des Bleicarbonats und die einstufige Ionisation der Kohlensäure lehrt:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = \text{konst.} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2}$$

Da die Bleilöslichkeit in diesen verdünnten Lösungen nahezu mit $[Pb^{\cdot\cdot}]$ identisch ist, so ergibt sich, daß die Gegenwart von ungebundener CO_2 löslichkeitssteigernd, die Gegenwart von Hydrocarbonat dagegen stark löslichkeitserniedrigend wirkt. Dieses Resultat wird von der Erfahrung an Leitungswässern bestätigt. Die Lösungsfähigkeit des Wassers für Blei wird daher vermindert, wenn man nach einem Vorschlage von Heyer die freie Kohlensäure durch Natronlauge in Bicarbonat verwandelt, wie dies in der Tat in Dessau durchgeführt wird. Von Einfluß ist jedoch auch der Gehalt an Sulfaten und anderen Salzen. Die Bleisulfate sind zwar löslicher als die Carbonate, die Konzentration an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen kann also durch Sulfate nicht verändert werden, dagegen wird die Gesamtlöslichkeit infolge der Bildung von undissoziiertem Bleisulfat steigen müssen. —

Mit Schwefeldampf tritt Blei zum Sulfid zusammen. Mit Selen und Tellur findet beim Zusammenschmelzen lebhafte Vereinigung statt. Beim Zusammenschmelzen mit Phosphor scheint keine definierte Verbindung zu entstehen. Blei vermag nach Moissan und Siemens[850]) Silicium zu lösen. 100 g Blei lösen bei

1250°	1330°	1400°	1450°	1550°
0,024	0,070	0,150	0,210	0,780 g Si.

Kochendes Wasser gibt nur etwas Wasserstoff und Bleihydroxyd[869, 870]). Da man PbO durch Wasserstoff auch reduzieren kann (s. S. 676), muß hier für gewisse Temperaturen ein meßbares chemisches Gleichgewicht vorliegen. Der Angriff des Bleis durch Flußsäure ist infolge von Fluoriddeckschichtbildung nur gering; Flußsäure läßt sich daher in Bleigefäßen aufbewahren[864]). Salpetersäure löst infolge ihrer oxydierenden Wirkung. Nach Highley[874]) wird Blei von ihr rascher aufgelöst als Kupfer; dabei entwickelt sich mehr NO und weniger höhere Stickoxyde als beim Kupfer. Bei Einwirkung von salpetersäurehaltiger 50prozentiger Schwefelsäure auf Blei entsteht nach Tafel[787]) Bleisulfat und salpetrige Säure; bei der kathodischen Reduktion desselben Elektrolyten an Bleikathoden erhält man jedoch auch Hydroxylamin. Konzentrierte Schwefelsäure soll Blei schon in der Kälte etwas angreifen[872]), und zwar unter Wasserstoffentwicklung; vielleicht ist jedoch letztere auf geringe Verunreinigungen des Bleis zurückzuführen, die ja die Überspannung des Wasserstoffs unter Umständen leicht aufheben. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation konzentriert man die Schwefelsäure bis auf 60° Bé in Bleipfannen, die durch einen schützenden Überzug von Bleisulfat der Säure widerstehen. Doch tritt mitunter H_2-, SO_2- und H_2S-Entwicklung ein und bewirkt Zerstörung der Gefäße. Nach W. B. Hart[912]) erfolgt der Angriff bei unreinem Metall leichter als bei chemisch reinem. Auch konzentrierte Salzsäure soll mit Blei langsam Wasserstoff entwickeln[870, 873]).

Elektrochemie des Bleis. Die Ionen des Bleis. Blei tritt in seinen Verbindungen ein-, zwei- und vierwertig auf. Von der einwertigen Stufe ist nur die Sauerstoffverbindung bekannt; da diese nicht merklich wasserlöslich ist, hatte man die Existenz von einwertigen Bleiionen bis vor kurzem noch nicht in Erwägung gezogen. Neuerdings haben jedoch Denham und Allmand[942]) das Auftreten von $Pb^{\cdot}$-Ionen behauptet; sie konnten nämlich zeigen, daß eine heiße Bleisalzlösung metallisches Blei auflöst, $Pb + Pb^{\cdot\cdot} = 2Pb^{\cdot}$, und in der Kälte wieder abscheidet; dementsprechend bildet ein Bleistück in einer Bleiacetatlösung, wenn es auf zwei verschiedenen Temperaturen gehalten wird, eine Thermokette, deren Effekt in der Abscheidung von Blei auf der kalten Oberfläche besteht. Demgegenüber ist zu betonen, daß man zur Annahme einwertiger Bleiionen nicht gezwungen ist; man kann sich sehr wohl denken, daß es sich hier um ein Löslichkeitsphänomen (auch Quecksilber ist in Wasser merklich löslich) oder um eine Komplexbildung zwischen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion und Metall, $Pb^{\cdot\cdot} + Pb = Pb_2^{\cdot\cdot}$, handelt, die mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Ionen des zweiwertigen Bleis, die Plumbo-Ionen, sind in ihrem Verhalten wohl bekannt. Daß Blei als zweiwertiges Ion dem Faradayschen Gesetz folgt, ist sowohl für wäßrige Lösungen (Fernau[207])) wie für die Schmelzelektrolyse[198, 199]) bewiesen. Die analytischen Reaktionen des Plumboions werden S. 642 aufgezählt. Seine Äquivalent-Wanderungsgeschwindigkeit ist bei 18⁰ nach Kohlrausch und Grüneisen[949]) 61,1, deren Temperaturkoeffizienten α und β für 18⁰ nach Kohlrausch[951]) 0,0244 und 0,000114, so daß für 25⁰ die Ionenbeweglichkeit 71,8 beträgt. Plumboion ist farblos. Die Atomrefraktion (A-Linie) des Plumboions (richtiger des Pb in seinen Pb^{II}-Verbindungen) ist nach Ghira[681]) 23,04 (nach der n-Formel, 12,89 für die n^2-Formel), berechnet aus der Brechung der 38,47prozentigen Acetatlösung; Gladstone[953]) fand am Nitrat und Acetat 24,8. Für die D-Linie ist nach Pope[802]) die Atomrefraktion des Bleis in festen Plumbosalzen gleich 30,02 zu setzen.

Unsere Kenntnisse von den Eigenschaften des weit schwächeren vierwertigen Plumbiions sind überaus gering. Man hat vielfach die Existenz von Plumbiionen überhaupt bestritten. Aber die Reaktionen der Plumbiverbindungen, z. B. ihre hydrolytischen Umsetzungen und ihr elektromotorisches Verhalten (s. z. B. bei Bleisuperoxyd) stehen durchaus im Einklang mit der Annahme von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Immerhin aber enthalten die Lösungen der Plumbisalze wohl nur geringe Konzentrationen dieser jedenfalls sehr schwach elektropositiven Ionenart. Ihre Neigung, unter Oxydation anderer Stoffe in Plumboion überzugehen, ist groß (s. u.); Plumbiverbindungen besitzen daher nur dann eine leidliche Stabilität, wenn das Plumbiion Gelegenheit zur Komplexbildung findet; so sind PbF_4 und $PbCl_4$ äußerst instabil, während ihre Alkalikomplexverbindungen relativ leicht zu isolieren sind.

Wenden wir uns nunmehr der Elektroaffinität des Bleimetalls zu, so ist von vornherein zu bemerken, daß wir über diese wichtige Eigenschaft nur für die Beziehungen des Bleis zu seinen Plumbosalzlösungen exakte, quantitative Angaben machen können, da wir nur über die Plumboionenkonzentrationen, nicht aber über die Plumbiionenkonzentrationen wäßriger Lösungen Kenntnis haben.

B. Neumann[938]) fand folgende Werte für das Bleipotential gegen die 1 n-Kalomel-Elektrode:

in	1 n-Acetat	1 n-Nitrat	$PbCl_2$ (gesätt.)
	—0,481	—0,445	—0,465 Volt.

Das Flüssigkeitspotential war bei diesen Messungen nicht eliminiert. Weitere Messungen siehe bei Zenghelis[990]), Mc. Intosh[368]), Immerwahr[769]), Fernau[207]), Conrad[929]), Sackur[943]) (s. u.), Labendzinski[928]), Chilesotti[595]). Lewis[285]) fand für Nitratlösungen bei 25° unter Ausschaltung des Flüssigkeitspotentials:

Konz. $Pb(NO_3)_2$	1,0	0,4	0,25	0,05	0,01
Potential gegen N.-E.	—0,439	—0,443	—0,445	—0,455	—0,469 Volt
Schwankungen	1	2	2	1	3 Millivolt.

Lewis zeigte nun, daß selbst die 0,01 n-Lösung nur zu 60 Proz. in Bleiionen dissoziiert ist. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich das Normalpotential des Bleis

gegen die 1 n-Kalomel-Elektrode zu —0,403 ± 0,003 Volt,
„ „ Normal-Wasserstoffelektrode zu —0,120 ± 0,003 Volt.

Blei ist also nach seinem Normalpotential nur wenig unedler als der Wasserstoff. Noch näher steht es in seinem elektromotorischen Verhalten dem Zinn (in Stannolösungen). Sackur[943]) ermittelte die EMK. mehrerer Ketten vom Typus

Blei | Bleinitrat Konz. c | Stannonitrat Konz. c | Zinn.

Die Einzelpotentiale der Teilelemente gegen die Normalelektrode betrugen:

Konz. in Gramm-Äquivalent	Blei|Bleinitrat	Zinn|Zinnnitrat
0,72	—0,438	—0,433
0,10	—0,456	—0,440
0,022	—0,472	—0,434
0,0072	—0,487	—0,452

Durch Differenzbildung ergeben sich für die elektromotorischen Kräfte π der oben bezeichneten Ketten folgende Werte:

Äqu.-Konz.	0,72	0,10	0,022	0,0072
π	0,005	0,016	0,038	0,035 Volt.

Nur in den sehr verdünnten Lösungen ($c < 0,02$) ist π annähernd konstant, im Mittel 0,0365. Setzt man hier vollständige (was nach Obigem jedoch nicht zutreffend) oder wenigstens gleiche Ionisation beider Elektrolyte voraus, so ergibt sich aus $\pi = 0,0365$ das Verhältnis der elektrolytischen Lösungsdrucke von Blei und Zinn zu 17,2. In einer mit beiden Metallen im Gleichgewicht befindlichen Lösung müßte demzufolge die Konzentration an Bleiionen 17,2 mal so groß als die der Zinnionen sein. Sackur konnte zeigen, daß sich in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Blei und Zinn einstellt, an dem die Salze beider Metalle mit endlichen Konzentrationen beteiligt sind. In der einigermaßen normal ionisierten salpetersauren Lösung kommt die stärkere Elektroaffinität des Bleis voll zur Geltung, Zinn wird fast vollständig ausgefällt. In essigsaurer Lösung dagegen bildet das schwächere Zinnion in höherem Maße Komplexe als das Bleiion; infolgedessen wird hier das Blei fast vollständig durch Zinn ausgefällt. Jedenfalls ist auch durch diese analytischen Befunde die enge Nachbarschaft der beiden Metalle in der Spannungsreihe erwiesen.

Auch mit Wasserstoff müßte das Blei seinem Normalpotential zufolge in ein meßbares Gleichgewicht treten. Das Metall sollte in einer 1 n $Pb^{··}$-Lösung, die 1 n $H^{·}$-Ionen enthält, mit etwa 0,12 Volt Wasserstoff entwickeln. Dies ist

jedoch nicht der Fall, da Wasserstoff am Blei nur mit großer Überspannung abgeschieden wird. Diese beträgt nach Caspari[791]) in $1\,n\,H_2SO_4$ 0,64 Volt, nach Müller[720]) 0,35 Volt. Durch den hohen Wert der Überspannung ist das Blei ein geeignetes Elektrodenmaterial für viele kathodische Reduktionen, da der mit Überspannung abgeschiedene Wasserstoff im Augenblicke seines Entstehens hohen Druck, somit auch erhöhte Reduktionskraft besitzt. Durch Berühren des Bleis mit einer Platinspitze kann man die Überspannung auslösen und Wasserstoffentwicklung bewirken. Jedoch auch die Abscheidung des Wasserstoffs am Platin erfolgt in Gegenwart von Bleiionen nicht ohne Überspannung, wie Conrad[929]) zeigt, da sich das Platin oberflächlich legiert. Man kann die Wasserstoffübersättigung an einer Bleielektrode nach Conrad dadurch auslösen, daß man sie ständig von Wasserstoff umspülen läßt; die Lösung nimmt dann langsam an Bleigehalt zu. Conrad konnte für eine $^1/_{17}$ n-Bleiacetatlösung in 1 n-Essigsäure noch eben eine Zunahme konstatieren; in einer solchen Lösung muß die $H^{\cdot}$-Ionen-Entladung durch Blei nahezu reversibel erfolgen. — Die Fällung des Bleis durch Wasserstoff soll nach Beketoff[944]) in Gegenwart von Platin bei Anwendung eines Druckes von mehreren Atmosphären gelingen. Rechnerisch wäre hierfür in einer Lösung, die 1 n an $Pb^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$-Ionen ist, nach Gleichung $\varepsilon_{Pb\text{ geg. }H_2} = 0{,}120 - 0{,}0295 \log p_{H_2}$ ein Druck von etwa 10^4 Atmosphären erforderlich. B. Neumann[938]) konnte jedoch auch bei Gegenwart von Pt kein Blei zur Abscheidung gelangen. Conrad erhielt in 0,5 n Bleiacetat, 0,5 n Essigsäurelösung im Wasserstoffstrom aus Platin Bleiabscheidung. Das Metall scheidet sich jedoch mit Platin legiert ab[929, 945]). Das Platin verliert infolgedessen seine katalytischen Fähigkeiten, und hierauf ist es zurückzuführen, daß man das Wasserstoffpotential an Pt-Elektroden in bleihaltigen Lösungen nicht exakt bestimmen kann (Fernau[207])).

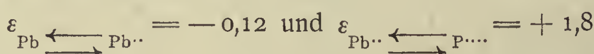
Potentialmessungen an Blei- und Bleiamalgamelektroden in gesättigten Lösungen (25°) einer größeren Anzahl von Plumbosalzen hat Cl. Immerwahr[769]) ausgeführt. In allen Fällen enthielt die Lösung einen gleichionigen Zusatz bestimmter Konzentration. Da das Potential des Bleis mit sinkender Bleiionenkonzentration unedler wird, ist aus der Reihenfolge der Potentiale sofort diejenige der (Ionen-)Löslichkeiten zu entnehmen.

Bodenkörper	Zusatz 0,05 Mol/l	Blei-Potential gegen 1 n Kal-El.	Pb-Ionenkonz. Äq./l
$PbCl_2$	HCl	+0,4846	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$
$PbBr_2$	KBr	0,4930	$2{,}18 \cdot 10^{-3}$
$Pb(CNS)_2$	KCNS	0,4940	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$
PbJ_2	KJ	0,5460	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
$PbCrO_4$	$^1/_2K_2CrO_4$	0,536 (inkonstant)	—
$Pb_3(PO_4)_2$	$^1/_2Na_2HPO_4$	Anf. 0,556	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
		Ende 0,615	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
$PbCO_3$	$^1/_2K_2CO_3$	Anf. 0,560—0,570	—
		Ende 0,677	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$
$Pb(CN)_2$	KCN	Anf. 0,582	$2 \cdot 10^{-6}$
		Ende 0,702	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$
PbS	NaHS	0,790	—

In manchen Fällen zeigten die Potentiale einen Gang unter Annäherung an einen Grenzwert, mitunter jedoch, so beim Chromat, konnte überhaupt keine Konstanz beobachtet werden. Der oben angegebene Wert für das Sulfid wurde nur dann erhalten, wenn die Sulfidfällung erst im Element vorgenommen

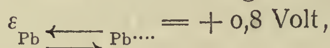
wurde. Andernfalls ergaben sich edlere Potentiale, die mit der Schwerlöslichkeit des Bleisulfids, wie sie die analytische Praxis lehrt, nicht in Einklang zu bringen sind. Die Bleiionenkonzentrationen sind unter Zugrundelegung des Bleipotentials in gesättigter wäßriger $PbCl_2$-Lösung und deren Ionisationszustand nach von Ende (vgl. S. 652) berechnet.

Die Tendenz des Plumboions, unter Oxydation in Plumbiion überzugehen, ließe sich nur dann mit Genauigkeit angeben, wenn wir über den Plumbiionengehalt der Pb^{IV}-Salzlösungen orientiert wären. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Es wäre z. B. sehr wohl denkbar, daß eine salpetersaure Lösung des Bleisuperoxyds vorwiegend $Pb(NO_3)_2^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält. Cumming[939]) hat das Oxydationspotential PbO_2-gesättigter salpetersaurer Plumbinitratlösungen gemessen. Setzen wir mit Cumming das Verhältnis Pb^{IV}/Pb^{II} in diesen Lösungen gleich dem Verhältnis der Ionenkonzentrationen, d. h. nehmen wir gleiche oder vollständige Ionisation des Plumbo- und Plumbisalzes an, so erhalten wir für das Normal-Plumbi-Plumbo-Potential, d. h. für das Potential einer Pt-Elektrode in einer Lösung, die gleich viel Plumbo- und Plumbiionen enthält, den Wert $\varepsilon_h = +1{,}8$ Volt; wäre die Ionisation des Plumbisalzes jedoch eine sehr viel geringere, so müßte das wahre Normalpotential ein noch viel höheres sein. Aus



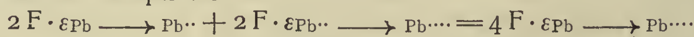
$$\varepsilon_{Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot}} = -0{,}12 \text{ und } \varepsilon_{Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows P^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = +1{,}8$$

folgt für die EMK. der Plumbiionbildung aus metallischem Blei



$$\varepsilon_{Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = +0{,}8 \text{ Volt},$$

da nach dem 2. Hauptsatze



$$2\,F \cdot \varepsilon_{Pb \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot}} + 2\,F \cdot \varepsilon_{Pb^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = 4\,F \cdot \varepsilon_{Pb \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$$

sein muß.

Verhalten des Bleis bei der Elektrolyse. Blei wird im allgemeinen an der Kathode in schwammiger Form abgeschieden. Glaser[952]) führt dies auf die Bildung basischer Salze zurück. Zusätze, die diese basischen Salze zu lösen vermögen, verhindern die Schwammbildung. So kann man in genügend saurer Lösung oder bei Zusatz von Natriumnitrat und schließlich auch in alkalischer Lösung des Bleihydroxyds fest haftende Niederschläge erzielen. Eine Anzahl von Elektrolyten, aus denen sich das Blei in glatter Form abscheidet, hat Betts[116]) ausfindig gemacht; insbesondere hat sich, wie bereits oben erwähnt wurde, die Lösung des Fluosilicats bewährt.

Bleikathoden werden nach Haber[844]) in warmer, mäßig konzentrierter H_2SO_4 bei hohen Stromdichten aufgelockert und überziehen sich mit einer schwammigen, fest haftenden grauen Schicht.

Von dieser Erscheinung gänzlich verschieden ist die Zerstäubung von Bleikathoden in verdünnten Säuren und in Alkalien, die Bredig und Haber[845]) bei hohen Stromdichten beobachtet haben. Es lösen sich dabei dunkle Wolken von fein verteiltem Bleistaub von der Kathode ab. Die Zerstäubung in saurer Lösung erfordert frisch geschnittene Metalloberflächen; sie tritt um so leichter ein, je verdünnter die Säure und je höher die benutzte Spannung ist. Das fein verteilte Blei zeigt eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit.

Die Zerstäubung in verdünnter Natronlauge ist von Sack[956]) näher untersucht und auf die intermediäre Bildung einer sehr unedlen Natrium-Bleilegierung zurückgeführt worden. Bei einem Potential von 0,7 Volt, bezogen auf H_2 in derselben Natronlauge, tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung

und Auflockerung des Bleis, bei 1,5 Volt hingegen die erwähnte Zerstäubung ein. Die Auflockerung von Blei in Säure ist sehr viel stärker als die in Alkalien.

Das Verhalten von Bleikathoden verschiedener Herstellungsart bei der stationären Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter deutlicher Wasserstoffentwicklung untersuchte Tafel[957]). Das Kathodenpotential wächst mit steigender Stromdichte stark und variiert auch während der Elektrolyse. Die maximale Überspannung beträgt in $2n H_2SO_4$ bei 0,1 Amp./qcm Stromdichte am polierten Blei 1,30, am rauhen 1,23 Volt bei 12⁰.

Bleianoden lösen sich in Natronlauge nach Elbs und Forssel[958]), solange sich keine Oxydhaut bildet, quantitativ nach dem Faradayschen Gesetze zweiwertig auf.

Stellung des Bleis im periodischen System. Das Blei erhält auf Grund des Atomgewichtes 207,1 seinen Platz im System in der 10. Reihe zwischen Thallium und Wismut, also in der 4. Gruppe. Daß das Blei als vierwertiges Element fungieren kann, ist erst in verhältnismäßig neuer Zeit erkannt worden. Sehen wir vom Bleisuperoxyd ab, so mußten zum ersten Male die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts entdeckten Bleitetraäthylverbindungen die vierfache Wertigkeit des Bleis erweisen. Die Existenz anorganischer Pb^{IV}-Salze ist erst von Schiff[955]) im Jahre 1875 — also sechs Jahre nach Aufstellung des periodischen Systems — behauptet worden. Er wies darauf hin, daß die Lösungen des Chlors in bleichloridhaltiger Natriumchloridlösung (Sobrero und Selmi[689])) ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach auf die Bildung eines Bleitetrachlorids hindeuten. In der Folgezeit sind zahlreiche Pb^{IV}-Salze, insbesondere auch Halogenkomplexsalze, isoliert worden, und ihr Typus wie ihre Kristallform haben durchaus bestätigt, daß im Blei ein Homologes des Zinns (und somit auch des Germaniums) zu erblicken ist. So sind z. B. nach Brauner[107]) die Doppelsalze $3KF \cdot HF \cdot SnF_4$ und $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$ isomorph. Desgleichen stehen sich das Plumbat $K_2Pb(OH)_6$ und das Stannat $K_2Sn(OH)_6$ in ihrer Kristallform überaus nahe (Bellucci und Parravano[151])). Gemeinsam ist fernerhin den Elementen Ge, Sn und Pb die Bildung von Organoverbindungen. Endlich treten sie sämtlich auch zweiwertig auf.

Vergleichen wir einige Eigenschaften der Gruppenglieder, einschließlich der ersten Glieder, C und Si, so ergibt sich folgende Tabelle:

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomgewicht:	12,00	28,3	72,5	118,5	207,1
Spez. Gew.:	{ 2,52 3,6	2,49	5,5	7,29	11,39
Schmelzpunkt:	—	sehr hoch	ca. 900⁰	233⁰	327⁰
Siedepunkt:	—	—	—	ca. 1500⁰	ca. 1600⁰

Es ist auffallend, daß Blei höher schmilzt als Zinn, während man sonst in der Gruppe mit steigendem Atomgewicht ein Sinken des Schmelzpunktes beobachtet. Der metallische, elektropositive Charakter der Gruppenglieder erreicht beim Blei sein Maximum, wenigstens wenn man die Tendenz zur Bildung zweiwertiger Ionen ins Auge faßt. Dagegen passen die vierwertigen Stufen nicht ohne weiteres in dieses Schema: während die Tendenz des Überganges $Sn^{II} \longrightarrow Sn^{IV}$ eine überaus große ist, zeigt umgekehrt das Blei eine große Neigung, aus dem vierwertigen in den zweiwertigen Zustand überzugehen. Daraus folgt aber noch nicht das entsprechende Verhältnis für die

Beständigkeit der beiderseitigen ein- und zweiwertigen Ionen; denn über den Ionisationszustand der Stannilösungen ist nichts Sicheres bekannt; wahrscheinlich ist in ihnen jedoch das Zinn vorwiegend als ein Komplexion mit Sauerstoff, etwa als Stannylion enthalten, während in den Plumbilösungen wohl in geringerem Maße Komplexbildung eintritt; so kann die größere Komplexbildung des Zinns ein elektropositiveres Verhalten vortäuschen (vgl. das Verhalten von Zinn und Blei gegen ihre Acetatlösungen S. 638).

Die Hydroxyde des Bleis reagieren wie die des Ge und Sn amphoter. $Pb(OH)_2$ ist sicher als Säure enorm viel schwächer als $Ge(OH)_2$; $Sn(OH)_2$ nimmt eine Mittelstellung ein [963]), ganz im Einklang mit der Abstufung der Elektroaffinitäten. Bei den Hydroxyden der höheren Stufe dürfte eine Entscheidung wegen des kolloidalen Charakters dieser Verbindungen schwer sein (vgl. dagegen Bellucci und Parravano [151])).

Nachweis und Analyse. Blei liegt im allgemeinen in seinen wäßrigen Salzlösungen als Plumbosalz vor. Die Reaktionen der Plumbosalze bezw. des Plumboions sind die folgenden: Schwefelwasserstoff fällt, auch in saurer Lösung, schwarzes, in kleineren Mengen braungefärbtes Bleisulfid. Alkalien fällen weißes Bleihydroxyd, löslich im Alkaliüberschuß, unlöslich in Ammoniak. Alkalicarbonate fällen weißes Carbonat oder basisches Carbonat, Sulfate Bleisulfat; letzteres wird bei Alkoholzusatz vollständiger gefällt; es läßt sich durch Ammoniumtartrat, -acetat usw. wieder in Lösung bringen (vgl. S. 699). Halogensalze fällen die entsprechenden Halogenverbindungen, von denen namentlich das Bleichlorid in der Wärme ziemlich löslich ist. Das Jodid löst sich leicht in Alkalijodiden unter Komplexbildung. Chromate und Dichromate geben gelbes Bleichromat. Metallisches Zink fällt kristallinisches Bleimetall (Bleibaum). — Die festen Salze werden durch Kohle und Soda leicht zum Metallkorn reduziert. Vor dem Lötrohr erhält man Metallkorn und gelben Beschlag von Bleioxyd. Die Borax- und Phosphorsalzperlen sind farblos und schwach gelb. Bleisalze geben der Bunsenflamme eine blaßblaue Färbung.

Eine sehr empfindliche Reaktion auf Blei gibt Tetramethyldiamidodiphenylmethan [125]). Nach Überführung des Bleisalzes in PbO_2 durch Kochen mit NaClO-Lösung gibt das Reagens auch bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Blei eine Blaufärbung.

Quantitative Bestimmung. Für die quantitative Bleibestimmung sind sehr viele, mehr oder weniger verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, die jedoch zum großen Teil nur ein spezielles technisches, mitunter auch hygienisches Interesse bieten. Es muß darauf verzichtet werden, hier eine auch nur einigermaßen vollständige Aufzählung zu liefern. Wir beschränken uns im allgemeinen auf die Angabe der Bestimmungsprinzipien und verweisen im übrigen auf die analytischen Spezialwerke.

Die analytische Bestimmung des Bleis in Erzen und Hüttenprodukten wird auf trockenem und nassem Wege vorgenommen. Den ersteren schlägt man meist auf den Bleihütten ein, indem man z. B. einen schmiedeeisernen Tiegel im Windofen zum Glühen erhitzt und dann auf den Boden des Tiegels nacheinander Bleierz, Pottasche und eine Decke von abgeknistertem Kochsalz gibt; man erhitzt den verschlossenen Tiegel schnell zum ruhigen Fließen der Beschickung, worauf man den Schmelzfluß in eine gußeiserne Form gießt und nach dem Erkalten den Regulus von der Schlacke mit dem Hammer

befreit. Durch nochmaliges Verschmelzen der Schlacke erhält man noch einen kleinen Regulus[3]).

Zur schnellen Bestimmung des Bleis als Metall fällt man nach Stohrer die salzsaure Lösung mit Zink als Bleischwamm und bringt diesen direkt nach dem Waschen und Trocknen zur Wägung oder legiert nach Rößler den Schwamm mit Woodschem Metall und wägt die so erhaltene Legierung[4]).

Beide Methoden sind natürlich nur ungenau und dienen wesentlich den Zwecken der Hüttenpraxis.

Gewichtsanalytische Methoden. Das Carbonat, Nitrat und Peroxyd lassen sich durch schwaches Glühen im Porzellantiegel ins Oxyd überführen und zur Wägung bringen. Liegt das zu bestimmende Bleisalz in wäßriger Lösung vor, so fällt man als Sulfat mit verdünnter Schwefelsäure und bringt den Niederschlag, nachdem die Lösung eingeengt oder mit Alkohol versetzt ist, im Goochtiegel zur Wägung. Liegt das Blei in organischen Verbindungen vor, so zerstört man diese erst durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure. Fällt man das Blei als Sulfid, so kann man dieses mit HNO_3 ins Sulfat umwandeln. Auch als Chromat[881]), Molybdat[882]) und Oxalat[884]) kann das Blei zur Wägung gebracht werden.

Die elektrolytische Bestimmung des Bleis erfolgt durch anodische Abscheidung in salpetersaurer Lösung als PbO_2. Sie ist im allgemeinen nur dann zuverlässig, wenn außer Blei kein anderes Metall in der salpetersauren Lösung vorliegt; nur das Kupfer bildet eine Ausnahme. Hauptbedingung ist die Gegenwart einer genügenden Menge Salpetersäure, im Minimum 7 ccm HNO_3 (d = 1,4) in 100 ccm Lösung, da sonst metallisches Blei an der Kathode ausfällt[120]). Man scheidet das PbO_2 vorteilhaft auf einer Platinschale ab. Die Stromdichte soll nach Classen[119]) 1,5 bis 1,7 Amp./qdcm betragen. Wird die Elektrolyse bei 40—50° ausgeführt, so ist die Fällung unter geeigneten Versuchsbedingungen in 4 bis 5 Stunden beendet. Man wäscht den Niederschlag ohne Stromunterbrechung mit Wasser aus, bis die Säure fast entfernt ist und trocknet bei 180°. Die Resultate sind meist etwas zu hoch, da der Niederschlag noch Wasser enthält. Bei Anwesenheit von Kupfer kann dieses gleichzeitig kathodisch bestimmt werden. Bei Anwesenheit anderer Metalle und Säuren sind Modifikationen der Methode notwendig[120]). Über die elektrolytische Bestimmung des Pb im Bleiglanz siehe Kreichgauer[5]). Eine Methode zur schnellelektrolytischen Trennung des Bleis von den Metallen der Kupfer- und Silbergruppe und vom Zink gibt Sand[884]) an. — Die kathodische Abscheidung des Bleis zur quantitativen Bestimmung kommt kaum in Frage, da es sich aus den meisten Elektrolytlösungen in schlecht zusammenhängenden Kristallen abscheidet.

Zur maßanalytischen Bestimmung (nach Alexander) wird die Lösung des Bleisulfats in Ammoniumacetat mit einer Ammoniummolybdatlösung, die gegen eine Acetatlösung von bekanntem $PbSO_4$-Gehalt eingestellt ist, titriert; das Ende erkennt man durch Tüpfelproben mit frischer Tanninlösung (Gelbfärbung). Nach Diehl[887]) fällt man das Blei mit einer gemessenen Menge titrierter Bichromatlösung als Chromat, filtriert und bestimmt im angesäuerten Filtrat nach Zusatz von KJ das ausgeschiedene Jod, das dem unverbrauchten Chromat äquivalent ist, durch Thiosulfat. Man kann jedoch auch die Chromatfällung zur unmittelbaren Titration benutzen. Gibt man Chromat zur heißen Lösung, so setzt sich der Bleichromatniederschlag sehr rasch zu Boden, und man erkennt bei allmählichem Zusatz den Endpunkt der Fällung leicht

(Lewis[285]). Eine Zusammenstellung der zahlreichen volumetrischen Bestimmungsmethoden siehe bei Woudstra[911]). Über oxydimetrische Methoden siehe [886]).

Zur Bestimmung sehr kleiner, gelöster Bleimengen fällt man nach Kühn[880]) das Blei unter Zusatz von Natriumnitrat und Asbest durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, oxydiert durch Wasserstoffperoxyd zum Sulfat, löst dieses in Natriumacetat, fällt von neuem mit Brom als Bleisuperoxyd und bestimmt dieses jodometrisch. Es gelingt auf diese Weise, kleine Mengen Blei bis auf weniger als 0,1 mg/l genau ohne Eindampfen zu bestimmen[878, 879, 880]).

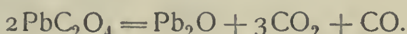
Wendet man die Sulfidfällung in sehr verdünnten Lösungen (Trinkwasseranalyse) an, so erhält man kolloidale Schwefelbleilösungen, deren Braunfärbung zur kolorimetrischen Analyse dienen kann. Nach dieser Methode kann man noch 0,05 mg Blei im Liter mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen. (Woudstra[883]); siehe daselbst auch die älteren Angaben über kolorimetrische Bleibestimmung und deren Kritik.)

Die **Verwendung** des Bleis ist eine vielseitige; es wird zu Wasserleitungsröhren, Schwefelsäurekammern, -türmen und Konzentrationsapparaten, zur Darstellung von Geschoßkernen, zur Fabrikation von Mineralfarben, wie Bleiweiß, Bleichromat u. dgl. m. in großen Mengen verbraucht. Eine besonders wichtige Verwendung hat das Blei in der Akkumulatorentechnik gefunden. Zahlreiche Bleilegierungen sind von großer technischer Bedeutung. Durch Legierung mit anderen Metallen werden die Eigenschaften des Bleis vielfach stark verändert. Antimon und Arsen machen das Blei härter und spröder. Das Hartblei (Antimonlegierungen) ist ein geschätztes Material für die Herstellung von Lettern, Lagermetall (Pb, Sb, Sn), Schrot (mit $^1/_2$ Proz. As) usw. Blei, mit 50 Proz. Sn legiert, bildet das Schnellot. Ein geringer Gehalt des Bleis an Kupfer ist für die meisten Verwendungen gleichgültig; er ist jedoch für die Bleiweiß- und Kristallglasfabrikation schädlich, weil schon minimale Kupfermengen grün färben.

Physiologische Wirkung. Bleisalze sind, bereits in sehr geringen Mengen genossen, überaus giftig, und um so gefährlicher, als das aufgenommene Blei nicht wieder ausgeschieden wird, sondern sich im Organismus ansammelt. Der Bleigehalt von Leitungswasser, das Bleiröhren passieren muß, kann unter ungünstigen Bedingungen (s. S. 635 f.) so hohe Beträge erreichen, daß seine Benutzung zu Erkrankungen und Todesfällen führt. Bis zu welchem Maximalbleigehalt das Trinkwasser ohne Schaden genossen werden kann, ist nach den vorliegenden sehr schwankenden Angaben nicht genau zu entscheiden (s. die Zusammenstellung bei Woudstra[911])). Auch die Benutzung von allerlei bleireichen Gebrauchsgegenständen kann Anlaß zu Bleivergiftungen geben, weshalb z. B. für Eß-, Trink- und Kochgeschirre Legierungen mit mehr als 10 Proz. Blei im Deutschen Reiche verboten sind. Die Arbeiter, welche in den Bleiindustrien beschäftigt werden, sind chronischen Erkrankungen ausgesetzt und müssen daher durch Schutzeinrichtungen und Vorsichtsmaßregeln vor dem Einatmen oder der sonstigen Aufnahme staubförmiger Bleiverbindungen geschützt werden[44]). Zu solchen Schutzmitteln gehört auch die Anwendung sulfidhaltiger Seifen. — Nach Grawitz[914]) ist die Entstehung basophil gekörnter, roter Blutkörperchen im Blut charakteristisch für Bleivergiftungen.

Verbindungen des Bleis.

Bleisuboxyd, Pb_2O (M.-G. = 430,20), soll nach Berzelius gebildet werden, wenn sich Blei unterhalb seines Schmelzpunktes oxydiert. Dulong, Boussingault[484]) sowie Pelouze[485]) stellten es durch Erhitzen von Bleioxalat auf 300° dar:



$$2PbC_2O_4 = Pb_2O + 3CO_2 + CO.$$

Winkelblech[486]) und Maumené[487]) konnten jedoch so nur ein Produkt erlangen, das sie als ein Gemisch von Bleimetall und Bleioxyd ansahen. Tanatar[61]) erhielt auf dem beschriebenen Wege stets ein Produkt, das bedeutend Pb-reicher war, als der Formel Pb_2O entspricht; er läßt es unentschieden, ob es als ein Gemisch von Blei mit Bleisuboxyd oder mit Bleioxyd angesehen werden muß. Dagegen gelang es Tanatar, beim Erhitzen von Bleioxalat bei möglichst niedriger Temperatur im CO_2- oder N_2-Strom (Fortführung des reduzierenden CO!) das Suboxyd als ein feines grauschwarzes Pulver von der Zusammensetzung Pb_2O zu erhalten; bei höherer Temperatur gewinnt man ein graugrünes Gemenge von PbO und Pb, woraus Tanatar den Schluß zieht, daß sich Pb_2O bei höherer Temperatur in Pb + PbO zersetzt. Nach Glaser[737]) entsteht das Suboxyd auch bei der Reduktion des Oxyds durch Wasserstoff, vorausgesetzt, daß die Temperatur unter 235° gehalten wird.

Bleisuboxyd verändert sich an der Luft nicht; es wird von Wasser weder gelöst noch zersetzt. 10prozentige Natronlauge zersetzt es schon in der Kälte zu gelöstem Plumbit und metallischem Blei. Säuren zersetzen es sofort in Plumbosalz und Blei, das sich als feines Pulver absetzt. Daß der beschriebene schwarze Stoff kein Gemisch von Blei und Bleioxyd ist, geht aus seinem kalorimetrischen Verhalten hervor. Beim Behandeln eines Moles Pb_2O mit verdünnter Essigsäure werden 10,04 Cal frei, während ein Mol PbO 15,50 Cal liefert. Danach müßte der Zerfall $Pb_2O \longrightarrow PbO + Pb$ mit einer negativen Wärmetönung von 5 Cal verbunden sein, ein Resultat, das bei einer Reaktion zwischen ausschließlich festen Stoffen äußerst auffällig und unwahrscheinlich ist. Beim Zersetzen des grünen Produktes werden dagegen ca. 15 Cal frei, ein Beweis dafür, daß es nur ein Gemenge von Pb und PbO ist. Die Dichte des Suboxyds beträgt bei 18° im Mittel 8,343[61]).

Plumboverbindungen.

Bleifluorid, PbF_2[8]) (M.-G. 245,1), erhält man aus Bleihydroxyd oder Bleicarbonat und wäßriger Flußsäure; es bildet ein weißes, leicht schmelzbares und zu einer gelben Masse erstarrendes Pulver vom spez. Gew. 8,241; seine Bildungswärme bei der Bildung aus $Pb(OH)_2 + 2HF$ (Gas) ist 48,6 Cal[9]), aus den Elementen 105,2 Cal, wenn man die Bildungswärme des gasförmigen HF mit Guntz zu 37,5 Cal annimmt, 106,2 Cal, wenn man nach Berthelot und Moissan[55]) für letztere Wärmetönung 38,5 Cal setzt.

Es ist in Wasser und in wäßriger Flußsäure wenig, etwas mehr in Salzsäure und Salpetersäure löslich. Kohlrausch[917]) berechnet für den Temperaturgang der Löslichkeit in Wasser nach Leitfähigkeitsdaten folgende Werte:

t	8,99°	17,63°	18,00°	26,61°
Milliäq./l	4,88	5,22	5,24	5,56
$\varkappa_t \cdot 10^6$	331,0	426,6	430,9	535

Jaeger[864]) fand auf analytischem Wege für 25° 5,5 Millimol/l.

Die Äquivalentleitfähigkeiten bei 18° betragen nach Kohlrausch[917]):

Milliäq./l	0,079	0,158	0,315	0,628	1,251	2,49	4,96
Λ	105,3	104,4	103,0	100,5	96,6	90,8	83,0.

Diese Zahlen weisen nicht auf merkliche Hydrolyse hin. Dagegen wird festes Bleifluorid durch Wasserdampf und schon durch Luftfeuchtigkeit in Fluorwasserstoff und basisches Salz zersetzt. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es zersetzt.

$PbF_2 \cdot PbCl_2$ entsteht nach Berželius durch Fällen einer Fluornatriumlösung mit Bleichlorid als weißes, in Wasser kaum lösliches, ohne Zersetzung schmelzbares Pulver, nach Fonzes-Diacon[10]) aus Bleifluorid und Chlorammonium in quadratischen Blättchen.

Bleichlorid, $PbCl_2$ (M.-G. = 278,02), findet sich in der Natur als Cotunnit in rhombischen Kristallen im Krater und in Lavaströmen des Vesuvs (v. Kobell). Künstlich entsteht es durch Fällung gelöster Bleisalze mit Salzsäure oder löslichen Chloriden, sowie durch Einwirkung kochender Salzsäure auf Blei.

Physikalische Eigenschaften des festen Salzes. Es kristallisiert in weißen, seideglänzenden, rhombischen Kristallen vom spez. Gew. 5,802, die hartnäckig etwas Wasser zurückhalten. Das Achsenverhältnis ist

$$a:b:c = 0{,}5943:1:1{,}1898$$ (Schabus[188])).

Zuweilen bekommt man große, rhombische Blättchen, mitunter auch Pyramiden[694, 695]).

Nach van der Velde[18]) erhält man aus Lösungen von Bleiacetat (379:1000) und Chlornatrium (117:1000) Bleichlorid in gelatinösem, fadenziehendem Zustande, der einige Tage haltbar ist.

Für den Schmelzpunkt des Bleichlorids liegen ziemlich wechselnde Angaben vor:

Carnelley[241]) 501°; O. H. Weber[11]) 506°; Ehrhardt[189]) 485°; Lorenz und Ruckstuhl[130]) 493°; Lorenz, Frei und Jabs[210]) ca. 512°; Ruer[131]) 499°, Goodwin und Kalmus[962]) 498°, Mönkemeyer[992]) 495°.

Vielleicht ist nicht bei allen Bestimmungen auf einen etwaigen chemischen Einfluß der Gefäßwände Rücksicht genommen worden.

Die Dichte des geschmolzenen Salzes läßt sich nach Lorenz, Frei und Jabs[210]) durch die Formel $d = 5{,}627 - 0{,}00144\,t$ für t zwischen 520 und 700° wiedergeben. Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleichlorids beim Schmelzpunkte ist 165 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

Der Siedepunkt des Bleichlorids liegt nach Weber[11]) bei 956°. Die Dampfdichte wurde von Scott[966]) (Heizung: Windofen) gemessen; sie ergab einen nahezu dem normalen Molekulargewicht entsprechenden Wert.

Die Dielektrizitätskonstante ist für $\lambda = 75$ cm nach W. Schmidt[762]) 42.

Für die spezifische Wärme des Bleichlorids liegen folgende Angaben vor:

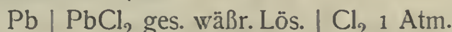
Gewöhnl. Temp. — 100°	0,06512	Louguinine[190])
Gewöhnl. Temp. — 100°	0,06641	Regnault[192])
0° — 100°	0,0650	Lindner[191])
160° — 380°	0,0707	Ehrhardt[189])

Während Ehrhardt[189]) die wahre spezifische Wärme im Intervall 160°—380° konstant fand, soll sie bei weiterer Annäherung an den Schmelzpunkt ansteigen. Goodwin und Kalmus[902]) bestreiten jedoch auf Grund eigener Messungen die Richtigkeit dieses Befundes. Nach Goodwin und Kalmus

ist die spezifische Wärme von 260° bis zum Schmelzpunkt konstant gleich 0,0778, die des geschmolzenen Bleichlorids zwischen dem Schmelzpunkt und 580° konstant gleich 0,121. Trägt man also die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um eine bestimmte Gewichtsmenge von 0° auf t° zu erwärmen, in ein Koordinatensystem als Funktion von t ein, so setzt sich die Kurve aus zwei linearen Teilen (oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes) zusammen, die durch eine vertikale Gerade im Schmelzpunkt (Schmelzwärme) verbunden sind. Nach den Messungen von Ehrhardt geht dieses mittlere Stück jedoch abgeflacht in die beiden andern über. Dies deutet darauf, daß die von ihm benutzte Substanz nicht einheitlich schmolz, also unrein war.

Die molekulare Bildungswärme des Salzes ist nach Thomsen[193]) 82,8, nach Berthelot[194]) 83,9 Cal. Die Schmelzwärme für 1 g wurde kalorimetrisch von Ehrhardt[189]) zu 20,9 cal gefunden, somit für 1 Mol zu 5,81 Cal, während Goodwin und Kalmus[962]) den wahrscheinlich genaueren Wert 5,15 fanden.

Aus dem Potential der Kette


Pb | $PbCl_2$ ges. wäßr. Lös. | Cl_2 1 Atm.

berechnet M. de K. Thompson[229]) die freie Energie der $PbCl_2$-Bildung aus Pb-Metall und Chlorgas bei ca. 18° zu 74,8 Cal, entsprechend 1,618 Volt, während sich nach der Bodländerschen Methode aus der Löslichkeit 74,3 Cal berechnet. Nernst[960]) findet auf Grund seines Wärmetheorems aus den thermischen Größen der Reaktionsteilnehmer in befriedigender Übereinstimmung mit obigem Wert 1,594 Volt. Für die Bildung aus flüssigem Halogen beträgt die freie Bildungsenergie 75,4 Cal, wenig abweichend von der gesamten Bildungsenergie, 78,3 Cal für die gleichen Bedingungen.

Auf Grund von EMK.-Messungen an der festen Kette


Pb | $PbCl_2$ | Kohleelektrode ges. mit Cl_2-Gas

bei Temperaturen zwischen 60 und 155° stellen Lorenz und Katayama[231, 232]) für die EMK. die Temperaturformel:

$$\varepsilon = 1{,}581 + 0{,}00065\ (60 - t)\ \text{Volt}$$
$$60^0 < t < 155^0$$

auf, deren Extrapolation für 18° 1,608 Volt ergibt, in guter Übereinstimmung mit dem von Thompson für die gesättigte wäßrige Lösung angegebenen Wert.

Die elektromotorische Kraft der Kette

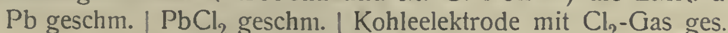

Pb (geschm.) | $PbCl_2$ (geschm.) | Cl_2 (1 Atm.)

wurde von O. H. Weber[11]) aus der Polarisation bestimmt, welche geschmolzenes $PbCl_2$ bei der Elektrolyse zeigt; sie folgt der Formel:

$$\varepsilon_t = 1{,}2818 - 0{,}000584\ (t - 506)\ \text{Volt},$$

Der Temperaturkoeffizient erweist sich über ein großes Intervall als konstant. Demgemäß ergibt sich auch die gesamte Bildungsenergie nach der Helmholtzschen Formel in weiten Grenzen konstant, und zwar zu 78 Cal (für Pb und $PbCl_2$ im schmelzflüssigen Zustand), während sich aus kalorimetrischen Bestimmungen 78,16 Cal in guter Übereinstimmung berechnet.

Neuerdings fanden R. Lorenz und M. G. Fox[230]) die EMK. der Kette


Pb geschm. | $PbCl_2$ geschm. | Kohleelektrode mit Cl_2-Gas ges.

zu
$$\varepsilon_t = 1{,}263 - 0{,}000679\ (t - 498)\ \text{Volt},$$

gültig für Temperaturen von 498—660° C, in befriedigender Übereinstimmung mit den Polarisationswerten. Wird das geschmolzene $PbCl_2$ durch eine eutektische Mischung von $PbCl_2$ und KCl (1 : 1) ersetzt, so ergeben die Potentialmessungen zwischen 407° und 685°:

$$\varepsilon_t = 1{,}362 - 0{,}000653\ (t - 407^0)\ \text{Volt}.$$

S. ferner über Polarisation und Zersetzungsspannung des geschmolzenen Bleichlorids[245, 968, 969, 970]).

Das spez. Leitvermögen und die innere Reibung des geschmolzenen Bleichlorids betragen nach Lorenz und Kalmus[195, 196]) bei

t^0	498	508	518	528	538	548
rez. Ohm	1,395	1,478	1,544	1,596	1,645	1,692
$cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}$	0,05532	0,05061	0,04660	0,04300	0,04020	0,03785
t^0	558	568	578	588	598	608
rez. Ohm	1,738	1,783	1,826	1,866	1,904	1,941
$cm^{-1} \cdot g \cdot sec^{-1}$	0,03588	0,03418	0,03282	0,03165	0,03057	0,02956

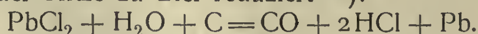
Das Produkt von Leitfähigkeit und innerer Reibung ist entgegen einer Vermutung von Foussereau[197]) keineswegs konstant.

Bei der Schmelzelektrolyse[198, 199]) des Chlorbleis hängt die Ausbeute an Blei und Chlor in hohem Maße von der Versuchsanordnung ab. Die Löslichkeit des Metalls und des Gases im Elektrolyten, die rasche Diffusion und Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte, die Absorption des Chlors durch Kohleelektroden können bis zu 100 Proz. betragende Stromverluste herbeiführen. Sorgt man jedoch durch Einkapselung der Elektroden für Ausschaltung dieser Vorgänge, so gehorcht, wie Helfenstein[198]) für den kathodischen, G. Auerbach[199]) für den anodischen Vorgang gezeigt hat, die Elektrolyse genau dem Faradayschen Gesetz.

Daß geschmolzenes Bleichlorid z. T. in Ionen gespalten ist, muß bereits aus seinem elektrolytischen Verhalten geschlossen werden. Goodwin und Kalmus[962]) haben die Erstarrungspunkte $PbBr_2$-haltiger Bleichloridschmelzen gemessen und folgern aus ihren Resultaten, daß diese Ionisation recht erheblich sein dürfte.

Chemische Eigenschaften. Bleichlorid läßt sich nach Benrath[84]) im CO_2-Strom unzersetzt destillieren. Erst bei sehr hohen Temperaturen gibt es Chlor ab. Wasserstoff reduziert Bleichlorid schon unterhalb des Schmelzpunktes, das geschmolzene Salz wird sehr rasch zersetzt; Wasserdampf wirkt von 110° an und mit steigender Temperatur immer lebhafter unter Salzsäureentwicklung und Oxychloridbildung ein. Infolgedessen erleidet Bleichlorid beim Erhitzen an der Luft durch die Luftfeuchtigkeit hydrolytische Zersetzung. Läßt man das durch Erhitzen von Feuchtigkeit befreite, aber spurenweise zersetzte Salz nach dem Erkalten wieder an der Luft Wasser absorbieren, so geht die Zersetzung bei erneutem Erhitzen weiter. Infolgedessen steigt die Leitfähigkeit des Salzes bei jedem neuen Erhitzen. So fand Benrath[84]) die spez. Leitfähigkeit von Bleichlorid bei 300° zu $6{,}8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und nach mehrmaligem Erhitzen zu 10,1, 12,4, 14,1; bzw. bei 320° 13,6, 16,2, 18,9, 20 rez. Ohm. Ähnliche Beobachtungen machte Rosenthal[94]).

Ebenso wie durch Wasserstoff wird Bleichlorid auch durch Kohle und Wasserdampf in der Hitze zu Blei reduziert[900]):

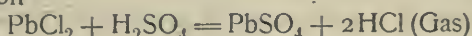


$$PbCl_2 + H_2O + C = CO + 2\,HCl + Pb.$$

Wasserfreie Schwefelsäure führt $PbCl_2$ partiell in $PbSO_4$ über, bis ein bestimmter, nur von der Temperatur abhängiger HCl-Druck erreicht ist. Nach Schreinemakers[129]) beträgt dieser bei

t^0	18,7	24,9	31,0	37,8	46,8	52,8
mm Hg	508	678	902	1214	1752	2227.

Durch Interpolation ergibt sich, daß das System bei 27,2⁰ Atmosphärendruck besitzt. Läßt man also HCl-Gas von Atmosphärendruck unter 27,2⁰ auf $PbSO_4$ einwirken, so wird H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Die Reaktionswärme der Reaktion



$$PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,HCl\ (Gas)$$

berechnet sich nach der Clausius-van't Hoffschen Formel aus der Temperaturverschiebung des Gleichgewichts zu ca. —8 Cal.

Bleichlorid und Jodkalium, das über H_2SO_4 getrocknet ist, treten in Umsatz; nach 10 Tagen ist im Dunkeln wie im Licht Gelbfärbung eingetreten, bei 100⁰ schon nach 3 Tagen. Minimale Mengen von Wasserdampf scheinen jedoch erforderlich zu sein (Perman[209]).

Wäßrige Lösung. Über die Löslichkeit von Bleichlorid in reinem Wasser liegt eine Reihe von Angaben verschiedener Autoren vor. Die folgende Zusammenstellung ist einer Arbeit von Auerbach und Pleißner[203]) entnommen. Siehe ferner Brönsted[233]).

Temp. d. Versuche	1 g $PbCl_2$ ist enthalten in ccm Lösung	1 l Lösung enthält		Spez. Leitvermögen der Lösung	Nach Versuchen von
		g $PbCl_2$	Millimol $PbCl_2$		
8⁰	143	7,0	25,2	—	Mulder[199])
12,5⁰	135	7,41	26,6	—	nach Roscoe-Schorlemmer[200])
15⁰	110	9,09	32,7	—	Lichty[201])
18⁰	128	7,8	28,0	—	Wright und Thompson[202])
18⁰	107	9,34	33,6	4513	Pleißner[203])
19,95⁰	104	9,61	34,6	5354*)	W. Böttger[204])
25⁰	92,7	10,8	38,9	—	Noyes[205])
25⁰	93	10,8	38,8	—	Lichty[201])
25,2⁰	92,9	10,8	38,8	—	v. Ende[206])
100⁰	30	33,4	119	—	nach Roscoe-Schorlemmer[200])

*) Durch Hydrolyse zu groß.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Versuchstemperaturen zeigen die Löslichkeitswerte im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung. Der Wert von Wright und Thompson für 18⁰ dürfte zu niedrig sein. Die Dichte der bei 18⁰ gesättigten Lösung ist nach Pleißner[203]) $d_4^{18} = 1{,}0071$.

In verdünnter wäßriger Salzsäurelösung wird die Löslichkeit durch die Gegenwart von Cl'-Ionen herabgesetzt, während in konzentrierten HCl-Lösungen der Einfluß der Komplexbildung überwiegt und eine Löslichkeitserhöhung bewirkt. Ditte[12]) gibt folgende Tabelle:

g HCl in 1000 g Wasser	g $PbCl_2$ in 1000 g Lösung				
	bei 0⁰	bei 20⁰	bei 40⁰	bei 55⁰	bei 86⁰
0	8,0	11,8	17,0	21,0	31,0
56	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
100	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
180	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
219	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
315	11,9	14,1	19,0	24,0	38,0
460	29,8	30,0 (bei 17⁰)	—	—	—

Die Lösung von Bleichlorid in konzentrierter Salzsäure wird von Schwefelwasserstoff nicht gefällt, ein Zeichen für die starke Verringerung der Bleiionenkonzentration infolge der Komplexbildung; nach Zusatz von Wasser scheidet sich sogleich PbS aus.

Für kleine Salzsäure-Konzentrationen fanden Auerbach und Pleißner [203]) bei 18⁰:

Lösungsmittel		Bleigehalt der an $PbCl_2$ gesättigten Lösung			Spez. Leitfähigkeit der ges. Lösung $\varkappa \cdot 10^6$
HCl Mol/l	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^6$	g Pb im l	g $PbCl_2$ im l	Millimol im l	
0,0000	1,0	6,956	9,340	33,62	4513
0,0001	40,3	6,930	9,305	33,49	4268
0,0002	80,8	6,926	9,300	33,47	4363
0,0005	200,6	6,884	9,243	33,27	4380
0,00102	386	6,852	9,200	33,12	4940
0,0102	3730	6,332	8,504	30,58	6540

Nach Noyes [205]) gelten für 25⁰ folgende Löslichkeiten:

g HCl/l	0	0,5	1,0	2,0	6	10
g $PbCl_2$/l	10,79	9,0	7,6	6,0	3,1	1,8.

Siehe ferner Engel [14]), Bell [16]).

Durch elektrometrische Messungen ermittelte Brönsted [233]) die differentiale Lösungsaffinität des Bleichlorids für 0,0530 äq.-n (1) und 0,0197 äq.-n (2) Lösungen. Die gefundenen Werte folgen den Interpolationsformeln:

$$A_1 = -88 + 13{,}97\,t - 0{,}0407\,t^2 \text{ cal},$$
$$A_2 = 515 + 15{,}44\,t - 0{,}0426\,t^2 \text{ cal},$$

und die entsprechenden differentialen Lösungswärmen berechnen sich danach zu:

$$U_1 = -3901 + 22{,}21\,t + 0{,}0407\,t^2 \text{ cal},$$
$$U_2 = -3700 + 23{,}26\,t + 0{,}0423\,t^2 \text{ cal}.$$

Für die integrale Lösungswärme pro Mol zur Sättigungskonzentration bei 18⁰ berechnet Brönsted —3282 cal, in guter Übereinstimmung mit der direkten thermochemischen Bestimmung Thomsens [234]), die —3400 cal ergab.

Eine systematische Untersuchung des Ionisationszustandes wäßriger $PbCl_2$-Lösungen haben zuerst Noyes [205]) und Fernau [207]) unternommen. Noyes benutzte die Methode der Löslichkeitsbeeinflussung. Er fand, daß die Chloride von Mg, Ca, Mn, Zn, Cu und Ba die Löslichkeit von TlCl in gleicher Weise herabdrücken, also praktisch gleich ionisiert sind. Bei der Ausdehnung der Versuche auf $PbCl_2$ stellte sich jedoch eine Störung ein: $PbCl_2$ erniedrigt nicht die Löslichkeit von TlCl, sondern erhöht sie, indem ein Doppelsalz von der Formel $PbCl_2 \cdot 3TlCl$ gebildet wird. Auf diesem Wege ist also kein Schluß auf die Ionisation des $PbCl_2$ zu ziehen. Weitere Löslichkeitsversuche zeigten, daß die Chloride von Mg, Ca, Zn, Mn, in Konzentrationen von 0,1—0,2 n angewandt, sämtlich gleiche Wirkung auf die Löslichkeit von $PbCl_2$ ausüben, während KCl die Löslichkeit in stärkerem Maße herabsetzt. Bei der theoretischen Auswertung seines Versuchsmaterials nimmt Noyes an, daß $PbCl_2$ ausschließlich ternär dissoziiert, also nur $Pb^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen bildet, und ferner, daß $PbCl_2$ ebenso weitgehend disso-

ziiert ist wie die übrigen angeführten Chloride zweiwertiger Metalle bei der gleichen Konzentration. So gelangt er zu dem Resultat, daß das Salz in seiner bei 25° gesättigten Lösung zu ca. 73 Proz. in Ionenform enthalten sei.

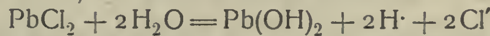
Fernau[207]) benutzte Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits- und Potentialmessungen, um den Ionisationszustand der $PbCl_2$-Lösungen aufzuklären.

Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger $PbCl_2$-Lösungen.

Äq.-Normalgehalt*)	Δ	Molekulargewicht berechnet	i*)
$^1/_{832}$	0,004°	57,2	3,60
$^1/_{208}$	0,014°	65,1	3,15
$^1/_{130}$	0,017°	85,7	2,36
$^1/_{65}$	0,035°	83,3	2,42
$^1/_{52}$	0,037°	98,6	2,06

*) Im Original fehlerhaft berechnet; hier nach v. Ende[206]) korrigiert.

Die Werte für den van't Hoffschen Faktor i zeigen, daß die Dissoziation bereits bei mäßigen Verdünnungen wenigstens zum Teil ternär verlaufen muß. Da i jedoch beim Verdünnen über 3 wächst, muß noch eine Nebenreaktion ins Spiel treten, die nach Fernau vielleicht in der Hydrolyse:



$$PbCl_2 + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^{\cdot} + 2Cl'$$

zu suchen ist. Große Genauigkeit können die i-Werte nicht beanspruchen. Auch die Leitfähigkeitszahlen deuten auf ein kompliziertes Verhalten beim Verdünnen, wie die folgende Zusammenstellung lehrt:

Äquivalent-Leitfähigkeiten bei 25°.

v	18	36	72	144	288	576	1152
$\Lambda_{^1/_2 PbCl_2}$	81,6	91,6	103,3	111,1	113,4	117,3	121,9
$\Lambda_{^1/_2 BaCl_2}$	89,9	94,4	99,3	103,7	104,5	106,9	108,9
$\Lambda_{^1/_2 ZnCl_2}$	81,1	85,1	92,1	94,5	96,4	98,3	99,7.

In wenig guter Übereinstimmung fand Franke[559]) für Bleichloridlösungen, ebenfalls bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	93,6	103,9	112,9	121,1	127,1	133,1.

Jedenfalls aber ist die Leitfähigkeitszunahme im angeführten Intervall für $PbCl_2$ weit größer als für die beiden anderen Salze.

Auch Fernaus Potentialmessungen brachten keine weitere Aufklärung. Er führt dies ebenfalls auf hydrolytische Erscheinungen zurück. Diese Annahme verliert jedoch an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtung von Ley[208]), daß $PbCl_2$ selbst bei 100° bei der Verdünnung $v = 100$ seiner Inversionswirkung nach nur zu 0,6 Proz. hydrolytisch gespalten ist.

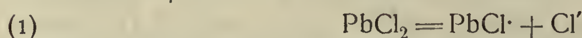
Erst die eingehende Untersuchung v. Endes[206]) gibt uns einen klaren Einblick in die Ionisationsverhältnisse des gelösten Bleichlorids. Die Folgerung von Noyes, daß Bleichlorid in seiner gesättigten Lösung zu 73 Proz. in $Pb^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen dissoziiert sei, kann nicht richtig sein, denn die Löslichkeit des Bleichlorids dürfte dann durch gleichionige Zusätze niemals stärker als um 73 Proz. herabgesetzt werden können. Dem widersprechen folgende Löslichkeitswerte v. Endes:

	in Wasser	HCl 0,1850 n
Löslichkeit in Millimol $PbCl_2$ l bei 25,2°	38,98	10,25

Die wahre Löslichkeitserniedrigung dürfte sogar noch größer sein als diese Zahlen erkennen lassen, indem die große HCl-Konzentration bereits zur Komplexbildung (s. u.) und Löslichkeitserhöhung Veranlassung gibt. Auch die Hydrolyse kann nicht erheblichen Umfang haben; denn Salzsäure müßte, wenn dies der Fall wäre, die Löslichkeit stärker herunterdrücken als Chlorkalium, indem sie nicht nur als gleichioniger Zusatz, sondern auch hydrolysezurückdrängend wirkt. Das Gegenteil ist der Fall:

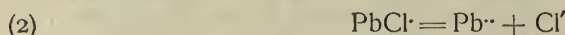
	in Wasser	HCl 0,0910 n	KCl 0,1002 n
Löslichkeit in Millimol $PbCl_2$/l bei 25,2⁰	38,98	17,17	16,83

Zu einer befriedigenden Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse gelangt man jedoch, wenn man der Rechnung folgende Annahmen zugrunde legt: Die Ionisation verläuft in zwei getrennten Stufen: $PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$ und $PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$. Die binäre Dissoziation



(1) $$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$$

ist etwa ebenso stark wie bei KCl- oder NaCl-Lösungen gleicher Konzentration und wird durch die zweite binäre Dissoziation



(2) $$PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$$

ebenso beeinflußt wie die Dissoziation einer KCl-Lösung durch NaCl-Zusatz. Der van't Hoffsche Faktor i sei der nämliche wie für $Pb(NO_3)_2$-Lösungen gleicher Konzentration und möge aus den Gefrierpunktserniedrigungen von $Pb(NO_3)_2$-Lösungen berechnet werden. Gefrierpunktsmessungen einer $Pb(NO_3)_2$-Lösung von der Sättigungskonzentration des $PbCl_2$ (0,0388) ergaben für i den Wert 2,44, somit enthält eine gesättigte $PbCl_2$-Lösung nach der obigen Annahme

$$0{,}0388 \cdot 2{,}44 = 0{,}09466 \text{ Teilmolekeln.}$$

Auf diesem Wege führt die Rechnung zu folgendem Bilde für die Ionisation der bei 25,2⁰ gesättigten, d. i. 0,0388 n $PbCl_2$-Lösung:

undissoz. $PbCl_2$	6,2 Proz.,
Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$	50,1 „
Ionen $PbCl^{\cdot}$	43,7 „

Die elektrolytische Spaltung (1) geht also viel weiter als (2), denn es ist

$$\frac{[PbCl^{\cdot}]}{[PbCl_2]} = 7{,}09 \text{ und } \frac{[Pb^{\cdot\cdot}]}{[PbCl^{\cdot}]} = 1{,}15$$

und die Werte der Löslichkeitsprodukte (die den entsprechenden Dissoziationskonstanten proportional sind) betragen:

$$K_1 = K_1' \cdot [PbCl_2] = [PbCl^{\cdot}]\,[Cl'] = 9{,}47 \cdot 10^{-4},$$
$$K_2 = K_2' \cdot [PbCl_2] = [Pb^{\cdot\cdot}]\,[Cl']^2 = 6{,}08 \cdot 10^{-5},$$

wenn die Konzentrationen in Mol/l ausgedrückt werden.

Mit diesen beiden Konstanten kann man den löslichkeitserniedrigenden Einfluß gleichioniger Zusätze vorher berechnen. Z. B. gilt für HCl die Beziehung:

$$2\frac{K_2}{K_1^2}[PbCl^{\cdot}]^3 + [PbCl^{\cdot}]^2 + [PbCl^{\cdot}]\,[H^{\cdot}] = K_1.$$

$[PbCl^{\cdot}]$ kann also als Funktion der $[H^{\cdot}]$-Konzentration und somit des HCl-Zusatzes berechnet werden.

Die folgende Tabelle zeigt den guten Anschluß an die Erfahrung.

Löslichkeit von $PbCl_2$ in Salzsäure. Temp. 25,2°:

HCl Mol/l	gef. Löslichkeit in Millimol/l	berechnete Löslichkeit in Millimol/l
0,0000	38,80	
0,0009	38,66	38,60
0,0030	37,94	37,82
0,0091	35,80	35,89
0,0302	29,32	29,32
0,0910	17,12	17,24
0,1850	10,25	9,75
0,5142	5,37	5,37
2,051	5,18	3,11
3,085	7,78	2,97
7,5	65,86	2,81
12,05	164,3	

Bis zu Konzentrationen von 0,5 n HCl ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung vorzüglich. Bei höheren Konzentrationen übersteigen die beobachteten Löslichkeiten die berechneten wegen Komplexbildung bei weitem.

Die Resultate v. Endes deuten darauf, daß in gesättigten Bleichloridlösungen trotz deren saurer Reaktion auf Lackmus die Hydrolyse keine wesentliche Rolle spielt. Die Ansicht Fernaus, der stärkere Hydrolyse annimmt, dürfte irrtümlich sein. Ley[991]) fand nach der Inversionsmethode, daß $PbCl_2$ in 0,01 n-Lösung selbst bei 100° nur zu etwa 0,6 Proz. hydrolytisch gespalten ist. Die Hydrolyse steigt aber mit der Zeit merklich an. Vgl. auch Conrad[929]), Kohlrausch[917]).

Chemisches Verhalten in wäßriger Lösung. Leitet man in eine Lösung von Bleichlorid in konzentrierter Salzsäure Chlor ein, so entsteht nach Ditte[17]) eine rote Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von Wasser Bleisuperoxyd gefällt wird, die somit Tetrachlorid (vgl. S. 741) enthält. Natriumhypochlorit und ebenso Chlor scheiden aus wäßrigen Chlorbleilösungen Bleisuperoxyd ab.

Alkohol vom spez. Gewicht 0,81 löst 0,025 g $PbCl_2$/100 g Lösungsmittel bei Zimmertemperatur[961]). Auch Glyzerin löst Bleichlorid, und zwar[13]):

reines	50 proz.	25 proz.	12,5 proz. Glyzerin
1,995	1,320	1,036	0,91 Proz. $PbCl_2$.

Doppelsalze des Bleichlorids. Wie bereits erwähnt wurde, wird die Löslichkeit des Bleichlorids in Wasser durch wachsende Cl'-Ion-Zusätze nur bis zu einer gewissen Konzentration der Cl'-Ionen herabgedrückt; bei weiterer Steigerung des Zusatzes steigt die $PbCl_2$-Löslichkeit über die berechnete, schließlich sogar über diejenige in reinem Wasser, indem jetzt die Konzentration komplexer Bleichloridionen, -salze bzw. -säuren merkliche Beträge erreicht. Die Löslichkeitsversuche v. Endes[206]) für Bleichlorid in HCl, KCl und NH_4Cl führen übereinstimmend zu dem Schluß, daß dem in wäßriger Lösung vorherrschenden komplexen Ion die Formel $PbCl_4''$ zukommt. Die für $PbCl_2$-gesättigte Lösung bestehende Gleichung

$$\frac{[Cl']^2}{[PbCl_4'']} = \frac{K}{[PbCl_2]} = K'$$

ergibt mit leidlicher Konstanz den Wert $K = 1,1 \cdot 10^3$ für 25,2°.

Die im festen Zustande dargestellten Komplexverbindungen des Bleichlorids seien im folgenden zusammengestellt.

Kaliumbleichloride. Das Zustandsdiagramm des Systems KCl—$PbCl_2$ ist von Lorenz und Ruckstuhl[130]) bestimmt und gedeutet worden. Die Diskussion der Schmelzpunkte und Erstarrungszeiten lehrt die Existenz dreier Komplexindividuen, deren Formeln $2PbCl_2 \cdot KCl$, $PbCl_2 \cdot 2KCl$ und $PbCl_2 \cdot 4KCl$ sind. Über ihre Existenzgebiete gibt das Diagramm (Fig. 1) Auskunft. Im Felde i b C d k treten Mischkristalle von $PbCl_2$ und $2PbCl_2 \cdot KCl$ auf.

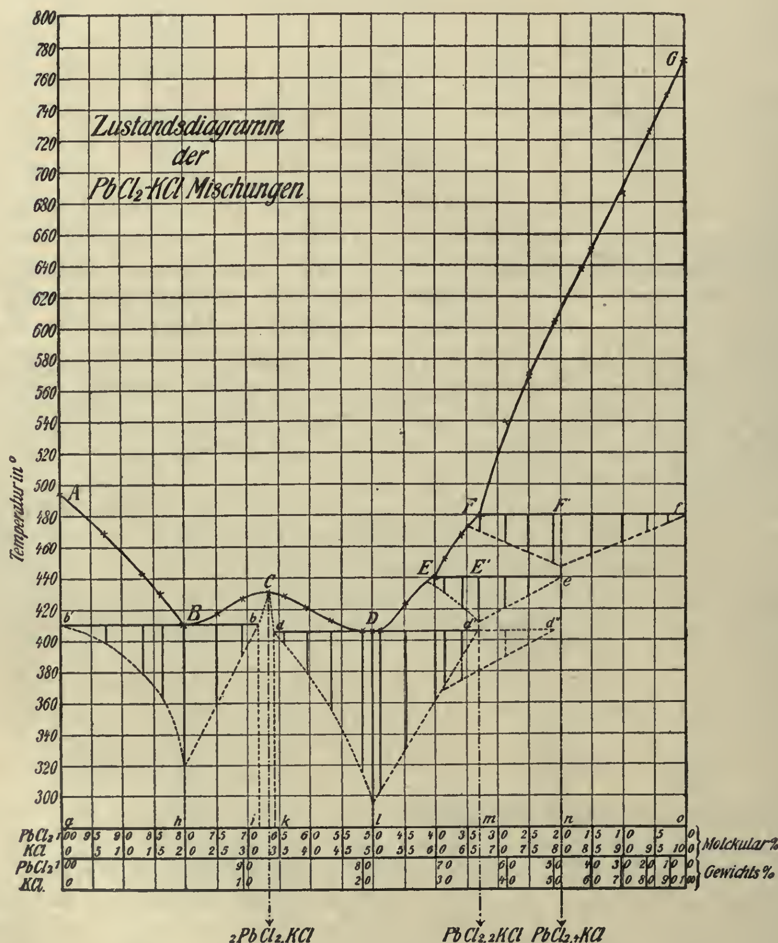


Fig. 1.

$2PbCl_2 \cdot KCl$ erstarrt zu einer beinahe durchsichtigen. glasigen, scheinbar amorphen Masse; die Oberfläche zeigt deutlich kristallinische Struktur. Die Verbindung wurde auch von Wells[213]) auf nassem Wege erhalten.

$PbCl_2 \cdot 2KCl$ rhombische, wohlausgebildete Kristalle.

$PbCl_2 \cdot 4KCl$ rötlichweiße Masse mit körnigem, etwa zuckerähnlichem Habitus.

Beweist die Gestalt des Schmelzdiagramms, daß Schmelzen von KCl und $PbCl_2$ komplexe Verbindungen enthalten, so findet diese Untersuchung

eine gewisse Ergänzung in einigen Überführungsversuchen an Schmelzgemischen, welche die Existenz von komplexen Bleichloridionen erweisen. Wie Lorenz mit Fausti[211]) und genauer mit Ruckstuhl[212]) feststellte, findet bei der Elektrolyse von KCl-$PbCl_2$-Schmelzen zwar kathodische Abscheidung von Pb statt, gleichzeitig wandert aber Pb aus dem Kathodenraum zur Anode, also in Gestalt komplexer Bleianionen. Die Komplexbildung nimmt mit zunehmendem Bleichloridgehalt der Schmelze ab.

Daß jedoch auch das reine Bleichlorid im Schmelzfluß komplexer Natur ist, darauf deuten Messungen von Lorenz, Kaufler und Liebmann[78]). Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie von $PbCl_2$-Schmelzen ergab sich zu ca. 0,7—0,9, während er für nichtassoziierte Stoffe im allgemeinen bedeutend größer, nämlich 2,12 ist. Die folgende Tabelle ist ein Auszug aus einer Messungsreihe der zitierten Untersuchung:

Temp.	614°	593°	571°	552°	541°	532°	
Spez. Gew.	4,75	4,77	4,81	4,84	4,85	4,86	
Obfl. Spannung	125,8	127,0	128,1	128,9	129,9	131,0	Dyn/cm
Temp.	524°	515°	507°	500°	494°	488°	
Spez. Gew.	4,87	4,88	4,89	4,90	4,91	4,92	
Obfl. Spannung	134,3	136,9	138,8	136,7	137,8	138,8	Dyn/cm.

Die Dichten geschmolzener KCl-$PbCl_2$-Mischungen bei der Temperatur t^0 C lassen sich nach Lorenz, Frei und Jabs[110]) durch folgende Formel wiedergeben:

$$d = 2{,}3375 - 7\,t/8000 + (3{,}316 - 0{,}000562\,t)\,N,$$

wenn die Mischung N Mole $PbCl_2$ und (1—N) Mole KCl enthält.

Ausschließlich auf nassem Wege wurde das Doppelsalz

$3(PbCl_2 \cdot KCl) \cdot H_2O$ erhalten. Wells[213]) stellte es dar, indem er Chlorblei in einer heißen Lösung von KCl auflöste, welche in der Kälte nahezu gesättigt war. Remsen und Herty[214]) beschreiben die Verbindung irrtümlich wasserfrei. Daß v. Ende[206]) für wäßrige Lösungen (vgl. S. 653) den Typus $2KCl \cdot PbCl_2$ als den vorherrschenden festgestellt hat, braucht mit der Existenz der von Wells dargestellten Verbindungen nicht in Widerspruch zu stehen, da es nur eine Frage der Löslichkeit ist, ob der vorherrschende Typ oder ein anderer aus der Lösung auskristallisiert.

Ammoniumbleichloride will André[25]) in großer Zahl dargestellt haben; ihre Existenz wird indessen von Randall[215]) u. a. bestritten. Letzterer konnte nur zwei definierte Verbindungen[26, 215]) darstellen:

$NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$, monokline Kristalle, die aus Lösungen von 2—10 g $PbCl_2$ in 250 ccm kaltgesättigter Salmiaklösung auskristallisieren. Beim Lösen in Wasser tritt Dissoziation ein. Das Salz wird auch von Wells und Johnston[133]) beschrieben.

$2NH_4Cl \cdot PbCl_2$ bildet sich aus Lösungen, die in der Kälte mit Chlorammonium und dann bei 100° mit Bleichlorid gesättigt werden. Kristalle des quadratischen Systems.

$3(NH_4Cl \cdot PbCl_2) \cdot H_2O$ wurde von Wells und Johnston[133]) der entsprechenden Kaliumverbindung analog dargestellt.

Daß die beiden letzterwähnten Salze wirklich existieren, ist nach einer neueren Untersuchung von Foote und Levy[134]) mindestens zweifelhaft geworden, daß sie bei 25° stabil sind, ist jedenfalls ausgeschlossen. Letztere Autoren zeigten, daß

neben NH_4Cl-$PbCl_2$-Lösungen aller möglichen Konzentrationen bei 25⁰ nur drei Bodenkörper, die Einzelsalze und das Doppelsalz $NH_4Cl \cdot PbCl_2$, auftreten können. Die vollständigen Gleichgewichte (2 Bodenkörper) sind durch folgende Konzentrationen der Lösung charakterisiert:

Bodenkörper	Proz. NH_4Cl	Proz. $PbCl_2$
$NH_4Cl + NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$	28,2	1,2
$NH_4Cl \cdot 2PbCl_2 + PbCl_2$	2,8	0,03

$NH_4Br \cdot 2PbCl_2$, rhombische, prismatische Kristalle (Fonzes-Diacon[26]).

$2NH_4Br \cdot PbCl_2$, weiße, monokline Nadeln[26]). Die komplexen Ionen der beiden letzteren Verbindungen dürften wohl den Neutralteil $PbBr_2$ enthalten.

Rubidiumbleichloride. $RbCl \cdot 2PbCl_2$, kleine prismatische Kristalle und $2RbCl \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$, farblose dünne Prismen, wurden von Wells[217]) dargestellt.

Cäsiumbleichloride. $4CsCl \cdot PbCl_2$, glänzende, weiße Rhomboeder, $CsCl \cdot PbCl_2$, blaßgelbe, kurze prismatische Kristalle, und $CsCl \cdot 2PbCl_2$, dünne weiße Plättchen von wechselndem Habitus (Wells[218])).

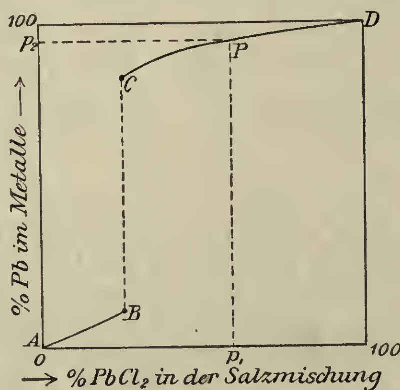


Fig. 2.

Thallobleichlorid, $3TlCl \cdot PbCl_2$, dünne, perlenglänzende Schuppen (Noyes[205])).

Magnesiumbleichlorid, $2MgCl_2 \cdot PbCl_2 \cdot 13H_2O$, tetragonale oder hexagonale, glasglänzende, sehr hygroskopische Blättchen (Otto u. Drewes[221])).

Bariumbleichlorid, $BaCl_2 \cdot PbCl_2$, seideglänzende Kristalle[216]). Die Dichte von $BaCl_2$-$PbCl_2$-Schmelzen folgt der Formel

$$d = 3{,}46 - 0{,}00026664\, t + (2{,}04 - 0{,}001\, t)\, N,$$

wo t die Temperatur in ⁰C und N die Anzahl Mole $PbCl_2$ auf (1—N) Mole $BaCl_2$ bedeutet[210]).

Das System Blei, Zink, Bleichlorid und Zinkchlorid ist für die Temperatur 515⁰ von W. Reinders[219]) genau untersucht worden. Das aus drei unabhängigen Komponenten bestehende System hat, solange nur eine flüssige Metallphase und eine Salzschmelze vorliegen, bei gegebener Temperatur noch einen Freiheitsgrad, und es entspricht jedem Konzentrationsverhältnis der Metallphase ein bestimmtes Mischungsverhältnis der Salzschmelze. Während jedoch die beiden geschmolzenen Salze unbegrenzt mischbar sind, weisen die Metalle eine Mischungslücke auf, welche nach Spring und Ro-

manoff[220]) bei 515° durch die Punkte 11 Proz. Zn 89 Proz. Pb und 3 Proz. Pb 97 Proz. Zn gekennzeichnet ist. Solange die Bruttozusammensetzung der Metallschmelze innerhalb dieser Grenzen liegt, treten zwei Metallphasen auf und das System ist im vollständigen Gleichgewicht, die Salzschmelze hat eine konstante Zusammensetzung. Diese Verhältnisse werden durch die schematische Fig. 2 erläutert. Die experimentelle Untersuchung ergab, daß die Linie CB bei 0,1 Proz. $PbCl_2$ liegt, also ganz nach links verschoben ist. Mit einer Salzmischung, welche mehr als 0,1 Proz. $PbCl_2$ enthält, kann nur ein Regulus, der hauptsächlich aus Pb besteht, koexistieren, und bei 4 Proz. $PbCl_2$ ist kein Zn mehr analytisch in der Metallphase nachzuweisen. Das Zink geht also hier, entsprechend seiner höheren Elektroaffinität, so gut wie vollständig in die Schmelzelektrolytphase.

Die elektromotorischen Kräfte der folgenden Kombinationen wurden bei 515° gegen eine Pb $PbCl_2$-Elektrode bestimmt:

Pb	89,7 Proz. $ZnCl_2$ 10,3 Proz. $PbCl_2$	0,063 Volt
99,9 Proz. Pb 0,12 Proz. Zn	99,16 Proz. $ZnCl_2$ 0,84 Proz. $PbCl_2$	0,110 „
99,7 Proz. Pb 0,30 Proz. Zn	99,41 Proz. $ZnCl_2$ 0,59 Proz. $PbCl_2$	0,185 „
99,65 Proz. Pb 0,35 Proz. Zn	99,79 Proz. $ZnCl_2$ 0,21 Proz. $PbCl_2$	0,204 „
89,36 Proz. Pb 10,64 Proz. Zn	99,9 Proz. $ZnCl_2$ 0,1 Proz. $PbCl_2$	0,277 „
3,16 Proz. Pb 96,83 Proz. Zn	99,9 Proz. $ZnCl_2$ 0,1 Proz. $PbCl_2$	0,278 „
Zn	$ZnCl_2$	0,283 „

Die beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Metallphasen haben, wie theoretisch vorherzusehen, das gleiche Potential gegen die ihnen korrespondierende Salzschmelze. — Bei der Elektrolyse einer $ZnCl_2$-$PbCl_2$-Schmelze mit mäßigen Stromdichten scheiden sich die beiden Metalle in einem andern Verhältnisse als dem des Gleichgewichtes ab; der Grund hierfür dürfte in Verarmungserscheinungen an den Elektroden zu suchen sein.

Basische Bleichloride. Wasserfreie Verbindungen. In der älteren Literatur werden die Verbindungen $3PbCl_2 \cdot PbO$ (Vauquelin[222]), $PbCl_2 \cdot PbO$, in der Natur als Matlockit[223, 224]) und Penfieldit[901]) vorkommend, $PbCl_2 \cdot 2PbO$, als Mineral Mendipit genannt (Berzelius[226]), Rhodius[227])), $PbCl_2 \cdot 3PbO$[224]) und $PbCl_2 \cdot 5PbO$[224]) beschrieben. Das als Malerfarbe benutzte Kasseler Gelb, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak hergestellt wird, entspricht ungefähr der Formel $PbCl_2 \cdot 7PbO$, ist aber nicht als einheitlicher Stoff betrachtet worden. Auch die von Cross und Seguira[225]) durch Einwirkung von Chlor und Luft auf PbO bei höherer Temperatur erhaltenen Produkte von der empirischen Zusammensetzung $Pb_{12}Cl_{21}O_4$, $Pb_8Cl_{16}O$, Pb_5Cl_9O, die jedenfalls auch vierwertiges Blei enthielten, wurden nicht als chemische Individuen anerkannt. In neuester Zeit hat Ruer[131]) das Erstarrungsdiagramm des Systems $PbCl_2 + PbO$ aufgestellt und schließt aus diesem, daß die Verbindungen $3PbCl_2 \cdot PbO$, $PbCl_2 \cdot 3PbO$ und $PbCl_2 \cdot 5PbO$ nicht existieren, oder daß wenigstens für die Annahme ihrer

Existenz keine Veranlassung vorliegt. Auch die Darstellungsmethode dieser „Verbindungen" (Zusammenschmelzen der Komponenten im berechneten Verhältnis!) kann für ihre Individualität nicht den geringsten Beweis erbringen.

Zu den beiden übrigbleibenden Salzen, $PbCl_2 \cdot PbO$ und $PbCl_2 \cdot 2PbO$, die schon durch ihr natürliches Vorkommen als Individuen gekennzeichnet scheinen, tritt noch ein drittes von der Formel $PbCl_2 \cdot 4PbO$, dessen Existenz durch die thermische Analyse entdeckt wurde[131]).

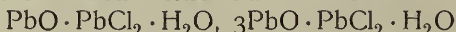
$PbCl_2 \cdot PbO$ ist nicht unzersetzt schmelzbar; bei 524° zersetzt es sich in eine Schmelze von der Zusammensetzung 36 Proz. PbO und 64 Proz. $PbCl_2$ und Kristalle der Verbindung $PbCl_2 \cdot 2PbO$. Bei 615° ist die ganze Masse geschmolzen. $PbCl_2 \cdot PbO$ bildet dünne, lange Nadeln. Die erstarrte Schmelze ist graubraun und liefert ein fast weißes Pulver.

$PbCl_2 \cdot 2PbO$ schmilzt bei 693°. Lange, seidenglänzende Nadeln. Die Farbe der erkalteten Schmelze ist ein gelbliches Braun. Ihr Pulver zeigt eine fast weiße Farbe mit einem Stich ins Graubraune. Ihr Dünnschliff ist farblos.

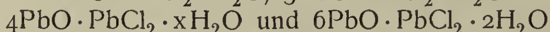
$PbCl_2 \cdot 4PbO$ schmilzt bei 711°. Blättrige, glänzende Kristalle, die ein intensiv gelbes Pulver liefern. Im Dünnschliff erscheint die Verbindung intensiv gelb.

$PbCl_2 \cdot 2PbO$ ist mit den beiden andern Verbindungen in festem Zustande beschränkt mischbar; die Mischungsgrenzen sind 68 Proz. und 78 Proz. PbO. Bezüglich der übrigen Einzelheiten des Schmelzdiagramms und der Mikrophotogramme sei auf die Originalarbeit[131]) verwiesen.

Wasserhaltige Verbindungen. Noch mannigfacher sind die Angaben über wasserhaltige basische Chloride. Aus der Reihe der in der Literatur genannten Produkte sind wohl bisher nur die Formeln



$$PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O, \quad 3PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$$



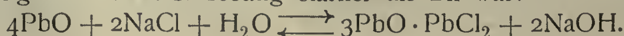
$$4PbO \cdot PbCl_2 \cdot xH_2O \text{ und } 6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$$

als wahren Individuen angehörig erwiesen.

Durch Schütteln von reinem Wasser mit $PbCl_2$ und $Pb_3O_2(OH)_2$ bei 18° konnten Pleißner und Auerbach[203]) nur die Verbindungen $3PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ und $PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ als Bodenkörper erhalten. Anders zusammengesetzte Bodenkörper konnten auf Grund der Phasenregel als Mischungen charakterisiert werden.

$PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$. Die gesättigte Lösung enthält bei 18° 0,38 Millimol = 79 mg Pb im Liter und hat das spezifische Leitvermögen $\varkappa \cdot 10^6 = 68{,}2$ [203]). Technisch wird die Verbindung durch unvollständige Fällung einer Bleichloridlösung mit Kalkwasser gewonnen, und kommt als Malerfarbe unter dem Namen Pattisons Bleiweiß in den Handel. Es ist ein weißes Pulver mit schwach bräunlichem Stich und besitzt gute Deckkraft. Das Salz wird in Form weißer Nadeln erhalten, wenn man das Doppelsalz(?) $6NH_4Cl \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt. Das Anhydrid ist oben beschrieben.

$PbCl_2 \cdot 3PbO \cdot H_2O$. Die gesättigte Lösung enthält bei 18° 0,10 Millimol = 21 mg Pb im Liter und hat das spezifische Leitvermögen $\varkappa \cdot 10^6 = 19{,}0$. Das Salz hat ockergelbe Farbe[203]). Die in der älteren Literatur[22, 23, 24]) durch das Verhältnis $PbCl_2 : PbO = 1 : 3$ gekennzeichneten Produkte werden als weiß bezeichnet. Auch Berl und Austerweil[132]) konstatierten die Bildung eines $^3/_4$ basischen Chlorids bei der Reaktion des Scheeleschen Ätznatronprozesses, wenn die angewandte NaCl-Lösung stärker als 2n war:



$$4PbO + 2NaCl + H_2O \rightleftarrows 3PbO \cdot PbCl_2 + 2NaOH.$$

Über den Wassergehalt ihres Produktes machen sie keine Angabe. Für die Löslichkeit in Wasser wurde gefunden:

18°	48°	74°
0,059	0,14	0,74 Millimol/l.

Nach der nahen Übereinstimmung der bei 18° gefundenen Löslichkeiten (0,10 und 0,06 Millimol/l) dürften die von Pleißner und Auerbach einerseits und von Berl und Austerweil andrerseits dargestellten ³/₄ basischen Chloride identisch sein. Auch das von Strömholm[228]) beschriebene Salz $PbCl_2 . 3PbO \cdot {}^1/_2H_2O$ und das 3-[24]) und 4-(Berzelius)Hydrat sind vielleicht nichts anderes. Das Entwässerungsprodukt des ³/₄ basischen Chlorids findet in der Technik als Turners Gelb Anwendung. Daß dieses ein einheitlicher Stoff sei, ist nach den Befunden Ruers (s. o.) kaum anzunehmen.

$PbCl_2 \cdot 4PbO \cdot 2H_2O$ bildet sich nach Berl und Austerweil[132]) beim Scheeleschen Ätznatronprozeß, wenn die NaCl-Lösung verdünnter als 1n ist:



$$5PbO + 2NaCl + H_2O \rightleftarrows 4PbO \cdot PbCl_2 + 2NaOH.$$

Solange PbO und das basische Chlorid nebeneinander Bodenkörper sind, muß

$$\frac{[NaOH]}{[NaCl]} = K$$

konstant sein, wenn man von der durch die Ionisation bedingten Komplikation absieht. Es wurde im Mittel gefunden für

18°	48°	74°
K = 1,022	0,750	0,582.

Die Löslichkeit in reinem Wasser ist bei

18°	48°	74°
0,0515	0,066	0,079 Millimol/l.

$PbCl_2 \cdot 6PbO \cdot 2H_2O$ erhielt Strömholm[228]) durch Versetzen von Bleihydroxydschlamm mit 0,05n KCl-Lösung. Die Substanz ist eine voluminöse, weiße Masse.

Ferner werden noch beschrieben $2PbCl_2 \cdot PbO \cdot 2H_2O$[19]), $PbCl_2 \cdot 2PbO$ ohne nähere Angabe des Wassergehalts[20, 21, 131]), und als natürlich auftretendes Mineral (Fiedlerit[901])) $2PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$.

Bleichloridthioharnstoff $Pb(CSN_2H_4)Cl_2$ scheidet sich aus einer in der Siedehitze mit Bleichlorid gesättigten Lösung von Thioharnstoff beim Erkalten in langen weißen Nadeln ab. Claus[561]), Rosenheim und Meyer[560]).

Pyridinverbindungen des Bleichlorids. $3PbCl_2 \cdot 4C_5H_5N$ (Classen und Zahorski[694]), Pincussohn[586])) und $PbCl_2 \cdot C_5H_5N$ (Reitzenstein[971])).

$3PbCl_2 \cdot 4C_5H_5N \cdot HCl$ beschreiben Classen und Zahorski, doch konnte Pincussohn das Salz nicht wiedergewinnen.

$2PbCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Pincussohn.

Bleibromid, $PbBr_2$, M.-G. = 366,94, wird analog dem Chlorid aus Bleioxyd und Bromwasserstoff oder einer Bleisalzlösung und Bromkalium erhalten und kristallisiert aus heißem Wasser in weißen, glänzenden Nadeln des rhombischen Systems vom spez. Gew. 6,6302 nach scharfem Trocknen.

Setzt man zu einer heißen etwa ¹/₂ proz. Brombleilösung Bromwasserstoff in bedeutendem Überschuß, so kristallisiert beim Erkalten ein Hydrat $PbBr_2 \cdot 3H_2O$ in seidenglänzenden Nadeln[30]).

Bleibromid schmilzt nach Ehrhardt[189]) und O. H. Weber[28]) bei 490°, nach Carnelley[242]) bei 499°, nach Helfenstein[197]) bei 480°, nach Goodwin und Kalmus[962]) bei 488° zu einer roten Flüssigkeit, die bei Abhaltung der Luft zu einer weißen, hornartigen Masse erstarrt; beim Zutritt feuchter Luft entsteht unter Nebelbildung ein Oxybromid. Der Siedepunkt liegt bei 918—20° (Weber[28])), 921° (Helfenstein[197])).

Die Dielektrizitätskonstante steigt mit wachsender Wellenlänge erheblich an:

λ	100	122,3	130,4	180,0
D	41,79	42,94	43,7	48,64 (Grätz und Fromm[142])).

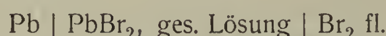
Die molekulare Bildungswärme aus Blei und flüssigem Brom fand Berthelot zu 75 Cal, Thomsen zu 64,45 Cal[50]). Die Verdrängungswärme bei der Bildung aus PbJ_2 und Br_2 ist für 1 Mol nach Berthelot[27]) 22,0 Cal.

Die molekulare Schmelzwärme beträgt nach Ehrhardt[185]) 4,515 Cal, nach Goodwin und Kalmus[962]) 3,65 Cal.

Die wahre spezifische Wärme beträgt zwischen 190° und 430° 0,0534 (Ehrhardt[189])), die mittlere spez. Wärme zwischen 16 und 98° nach Regnault[192]) 0,0533. Bei Annäherung an den Schmelzpunkt soll die spezifische Wärme nach Ehrhardt[189]) ansteigen. Doch ist dies nach Goodwin und Kalmus[962]) unzutreffend (vgl. S. 646 f.). Nach letzteren ist die spezifische Wärme zwischen 199° und dem Schmelzpunkt konstant gleich 0,0566, für das geschmolzene Salz vom Schmelzpunkt bis 587° konstant gleich 0,0780.

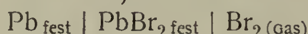
Für die freie Energie der Bleibromidbildung liegen folgende Bestimmungen vor:

Für gewöhnliche Temperatur berechnete Thompson[229]) aus der EMK. der Kette


$$Pb \mid PbBr_2, \text{ ges. Lösung} \mid Br_2 \text{ fl.}$$

die freie Bildungsenergie zu 64,7 Cal, entsprechend einem Potential von 1,399 Volt.

Lorenz und Katayama[231, 232]) bestimmten die EMK. der Kette

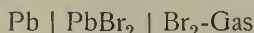

$$Pb_{\text{fest}} \mid PbBr_{2\,\text{fest}} \mid Br_{2\,(\text{Gas})}$$

und fanden bei Temperaturen von 60 bis 162° C Anschluß an die Formel

$$\varepsilon = 1{,}338 + 0{,}00065\,(60 - t^0) \text{ Volt.}$$

Die Bildungswärme des festen Bleibromids ergibt sich aus diesen Daten zu 71,6 Cal, während man aus der von Thomsen thermochemisch bestimmten Zahl unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme des Broms 71,85 berechnet. Die Bildungsaffinität bei 60° ist 62 Cal.

Bei höheren Temperaturen, zwischen 367° und 640°, also über und unter dem Schmelzpunkt des $PbBr_2$, fanden Lorenz und Fox[230]) für die EMK. der Kette


$$Pb \mid PbBr_2 \mid Br_2\text{-Gas}$$

$$\varepsilon_t = 1{,}0945 - 0{,}000714\,(t - 367^0),$$

wonach sich für die Bildungswärme des $PbBr_2$ in dem betreffenden Temperaturintervall 71,5 Cal (aus thermochemischen Daten 69,2 Cal) ergibt.

Für die Polarisation bei der Schmelzelektrolyse des $PbBr_2$ stellten Lorenz und O. H. Weber[28]) nach ihren Messungen zwischen 490° und 800° die Formel $\varepsilon_t = 1{,}057 - 0{,}0005\,(t - 490)$ Volt auf.

Die Werte der Polarisation und die der EMK. der Kette stimmen nicht gut überein, wie man aus folgenden Vergleichszahlen ersieht:

	Polarisation	EMK.
500°	1,052	1,000 Volt
600°	1,002	0,928 „

S. auch Czepinski[245]).

Die Dichte des geschmolzenen Salzes folgt zwischen 600 und 800° der Formel

$$d = 6{,}175 - 0{,}00145\,t$$

Für Mischungen aus N Molen $PbBr_2$ und (1 — N) Molen KBr ist

$$d = 3{,}48 - 0{,}001667 + (2{,}786 + 0{,}000667\,t)\,N$$ [210])

Die innere Reibung η und das spez. Leitvermögen $\varkappa$ des geschmolzenen Bleibromids bestimmten Lorenz und Kalmus[195, 196]):

°Cels.	372	382	392	402	412	422	432
η	0,1019	0,08800	0,08060	0,07470	0,06970	0,06535	0,06133
$\varkappa$	0,5397	0,6115	0,6479	0,6842	0,7202	0,7557	0,7900

°Cels.	442	452	462	472	482	492
η	0,05745	0,05384	0,05035	0,04700	0,04380	0,04073
$\varkappa$	0,8239	0,8570	0,8900	0,9220	0,9530	0,9835 rez. Ohm.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleibromids beim Schmelzpunkt ist 143 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

Bleibromid schwärzt sich langsam im Lichte unter Abscheidung von Metall; es erleidet also geringe Dissoziation[29]).

Bleibromid wird schon unterhalb des Schmelzpunktes, sehr rasch in geschmolzenem Zustande, durch Wasserstoff reduziert; durch konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt.

Wässerige Lösung. Für die Löslichkeit des Bleibromids ergibt sich nach Lichty[201]) folgende Tabelle:

Temp. °C	Gramm $PbBr_2$ in 1000 g H_2O	Millimol $PbBr_2$ in 1000 g H_2O	Millimol $PbBr_2$ in 1000 cm Lösung	Dichte bez. auf Wasser von 0°
0	4,554	12,41	12,41	1,00433
15	7,305	19,89	19,87	1,00530
25	9,744	26,55	26,46	1,00608
35	13,220	36,03	35,77	1,00598
45	17,457	47,60	47,05	1,00593
55	21,376	58,27	57,31	1,00455
65	25,736	70,60	68,59	1,00282
80	33,430	91,13	88,19	1,00003
95	43,613	118,90	113,86	0,99946
100	47,51	129,4	124,0	—

S. auch Böttger[204]). v. Ende[208]) fand die Löslichkeit des Salzes bei 25,2° zu 26,28 Millimol/l Lösung; er berechnet den Ionisationszustand der gesättigten Lösung wie für das Chlorid (s. d.) und findet folgende Verteilung:

1 l enthält:

1,06 Millimol	$PbBr_2$	16,03 Millimol	$Pb^{\cdot\cdot}$
9,19 „	$PbBr^{\cdot}$	41,25 „	Br'.

Folglich ist

$$K_1 = [PbBr^{\cdot}][Br'] = 3{,}790 \cdot 10^{-4}$$
$$K_2 = [Pb^{\cdot\cdot}][Br']^2 = 0{,}2727 \cdot 10^{-4}.$$

Auch hier verläuft also die Ionisation in der ersten Stufe relativ viel weiter als in der zweiten.

Das spez. Leitvermögen der bei 19,96° gesättigten Lösung beträgt nach Böttger[204]) $\varkappa = 3692 \cdot 10^{-6}$. Unter Annahme eines ähnlichen Ionisationszustandes, wie ihn v. Ende für die bei 25° gesättigte Lösung ermittelt hat, berechnet Böttger für 19,96° folgende Konzentrationen:

10,6 Millimol $Pb^{\cdot\cdot}$/l	32,0 Millimol Br'/l
11,0 „ $PbBr^{\cdot}$/l	1,14 „ $PbBr_2$/l,

so daß eine Gesamtkonzentration von 22,8 Millimol (in guter Übereinstimmung mit Lichty (s. o.), resultiert.

Die Löslichkeit in salz-, salpeter-, essigsäure-, chlorammoniumhaltigem Wasser ist größer, was auf Bildung undissoziierter Molekeln oder komplexer Ionen mit den zugeführten Anionen zurückzuführen ist. Durch HBr wird die Löslichkeit herabgesetzt; so löst eine 0,5 n-HBr-Lösung nur 1,25 g $PbBr_2$ bei 11° im Liter, gegenüber ca. 6 g in reinem Wasser (André[21])). Bei höheren HBr-Zusätzen tritt durch Komplexbildung eine Erhöhung der Löslichkeit ein (Ditte[30])).

Zur Lösung eines Moles $PbBr_2$ in 2500 Mol H_2O werden nach Thomsen[235]) 10,04 Cal verbraucht.

Komplexverbindungen. $2HBr \cdot 5PbBr_2 \cdot 10H_2O$ scheidet sich nach Ditte[30]) in weißen Nadeln aus, wenn man Bromwasserstoff in heißes Wasser einleitet, das mit überschüssigem $PbBr_2$ versetzt ist, und abkühlen läßt.

Ein Natriumbleibromid konnte Herty[214]) nicht erhalten. Löwig beschreibt $2NaBr \cdot PbBr_2$.

Kaliumbleibromide (Remsen und Herty[214]), Wells[213])).

$2KBr \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ erhält man durch Auflösen von Bleichlorid in möglichst konzentrierten Lösungen von Bromkalium. Glänzende prismatische Kristalle, die an der Luft beständig sind. Bei 200° wird das Wasser rasch abgegeben.

$2KBr \cdot PbBr_2$ erhielt Löwig[258]) aus $Pb(NO_3)_2$-Lösung durch überschüssiges KBr in oktaedrischen Kristallen.

$3KBr \cdot 3PbBr_2 \cdot H_2O$ entsteht unter Bedingungen, welche den für die Darstellung des vorigen Salzes angegebenen sehr ähnlich sind. Das Existenzgebiet dieses Doppelsalzes scheint sehr klein zu sein. Glänzende, farblose, rautenförmige Kristalle, die von denen der an erster Stelle genannten Verbindung leicht unterschieden werden können.

$KBr \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ wurde erhalten, indem man die Mutterlauge des vorigen Salzes in Eis setzte. Es scheint bei 25° nicht darstellbar zu sein. Prismatische Kristalle, die über Schwefelsäure $^2/_3$ ihres Wassers rasch abgeben.

$KBr \cdot 2PbBr_2$, quadratische Plättchen. Es nimmt im Tageslichte rasch eine blaßgrüne Farbe an. Bei längerer oder starker Lichteinwirkung geht die Färbung in ein blaßschmutziges Braun über.

$2KBr \cdot 3PbBr_2$, von Berthelot[256]) erwähnt, hält Wells[218]) nur für ein Gemisch von $KBr \cdot PbBr_2 \cdot {}^1/_3H_2O$ und $KBr \cdot 2PbBr_2$.

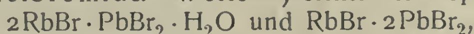
Ammoniumbleibromide. $2NH_4Br \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ stellten Wells und Johnston[236]) durch Auflösen von Bleibromid in konzentrierten Ammoniumbromidlösungen dar. Auch beim Kochen von Bleioxyd in Bromammoniumlösung entsteht es. Strahlenförmige Gruppen stark lichtbrechender, dünner Prismen.

$NH_4Br \cdot 2PbBr_2$ erhält man beim geringen Verdünnen von Lösungen, aus denen das vorhergehende Salz sich absetzen würde. Der Typus 1 : 1 konnte nicht dargestellt werden. Auch Fonzes-Diacon[10]) beschreibt nur diese beiden Verbindungen.

Eine Anzahl komplizierter Ammoniumverbindungen will André[19]) durch Kochen von Bleioxyd mit Bromammoniumlösung dargestellt haben, doch bestreiten Wells und Johnston[336]) ihre Existenz.

Von gemischt anionischen Bleikomplexsalzen des Ammoniums gibt Fonzes-Diacon[10]) $NH_4Pb_2Cl_4Br$, $(NH_4)_2PbBr_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ und $NH_4Pb_2Br_4Cl$ an.

Rubidiumbleibromide. Wells[217]) stellte die Doppelsalze


$2RbBr \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ und $RbBr \cdot 2PbBr_2$,

analog den Chloridverbindungen, dar.

Cäsiumbleibromide (Wells und Walden, H. W. Foote[176])).

$4CsBr \cdot PbBr_2$ entsteht aus konzentrierten Lösungen in weißen Rhomboedern.

$CsBr \cdot PbBr_2$ ist dimorph. Man erhält es in orangefarbenen kleinen Prismen, wenn man Bleibromid in etwas verdünnteren Cäsiumbromidlösungen auflöst als sie zur Bildung des vorigen Salzes nötig sind. Dagegen kristallisiert das Salz in dünnen weißen Nadeln aus, wenn man noch etwas verdünntere Cäsiumlösungen anwendet. Beim Erhitzen auf 140° geht das weiße Salz rasch in die orangefarbene Form über und behält die Farbe auch nach dem Abkühlen. Nach Foote ist die gefärbte Modifikation bei 25° stabil.

$CsBr \cdot 2PbBr_2$. Dünne weiße Plättchen.

Die drei Cäsiumdoppelbromide sind mit den entsprechenden Doppelchloriden in festem Zustande mischbar (Wells und Wheeler[237])).

Magnesiumbleibromid. $PbBr_2 \cdot 2MgBr_2 \cdot 6H_2O$ entsteht durch Sättigen siedender Magnesiumbromidlösung mit Bleibromid; beim Erkalten kristallisiert das Salz in monoklinen Kristallen, die in Berührung mit Wasser und Alkohol dissoziieren. Das Kristallwasser wird bei 105° vollständig abgegeben[238]).

Bleibromid und Bleichlorid. Nach Thomas[33, 34]) entsteht die Verbindung $PbCl_2 \cdot PbBr_2$ oder PbClBr beim Behandeln von PbJCl (?) mit Brom oder aus $PbCl_2$-Lösung durch KBr-Zusatz. Auch Iles[32]) beschreibt das Salz. Nach Herty und Boggs[31]) bilden zwar $PbCl_2$ und $PbBr_2$ isomorphe Mischungen in jedem Verhältnis, doch ist dadurch die Existenz einer Verbindung keineswegs ausgeschlossen. Thomas will auch eine Verbindung $PbBr_2 \cdot 3PbCl_2$ gewonnen haben. Aus schmelzflüssigen Mischungen von Bleichlorid und Bleibromid scheidet sich jedenfalls beim Erstarren keine Doppelverbindung ab, wie eine Untersuchung von Mönkemeyer[992]) lehrt; das Schmelzdiagramm des Chlorid-Bromidsystems gehört zum Typus I nach Roozeboom (vollständige Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustande ohne Auftreten einer Verbindung).

Bleibromidthioharnstoff. $Pb(CSN_2H_4)Br_2$, gelblichweiße Kristallnadeln, entsteht analog der entsprechenden Chloridverbindung[560]).

Basische Bleibromide. $6PbO \cdot PbBr_2 \cdot 2H_2O$ wurde von Strömholm[228]) aus Bleihydroxyd mit 0,05 n KBr dargestellt. Voluminöse weiße, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, die durch Erhitzen gelb wird.

$3PbO \cdot PbBr_2 \cdot {}^3/_4 H_2O$. Gelbe, voluminöse Masse[228]).

$PbO \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$, durch Versetzen von Bleibromid mit NH_3 gewonnen[19, 228]).

Nach André[21]) soll auch $2PbO \cdot PbBr_2$ existieren, doch ist dies nach den Versuchen Strömholms für gewöhnliche Temperatur nicht anzunehmen. Über die Bildungswärme aus den Einzelsalzen s. André[21]).

Bleibromidpyridinverbindungen, $PbBr_2 \cdot C_5H_5N$ und $5PbBr_2 \cdot 7C_5H_5N$, wurden von Goebbels[972] dargestellt.

Bleijodid, PbJ_2, M.-G. = 460,94, wird aus der Lösung eines Bleisalzes durch Jodwasserstoff oder lösliche Jodide als gelber, kristallinischer Niederschlag gefällt, welcher aus heißem Wasser umkristallisiert, goldglänzende, sechsseitige Blättchen oder Säulen bildet. Es färbt sich beim Erhitzen ziegelrot, dann braunrot, um nach dem Erkalten die ursprüngliche gelbe Farbe zu zeigen; in flüssiger Luft nimmt es ein fahles Gelb an[137]). Das spez. Gew. ist nach Schiff 6,07, nach Clarke[243]) im Mittel 6,16. Der Schmelzpunkt liegt nach Ramsay und Eumorfopoulos[965]) bei 373°, nach Ehrhardt[189]) bei 375°, nach Carnelley[342]) zwischen 374 und 387, im Mittel bei 383°, der Siedepunkt zwischen 861 und 954°[240]).

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 14 und 100° ist nach Regnault[192]) 0,04267. Die wahre spezifische Wärme ist nach Ehrhardt[189]) zwischen 160° und 315° konstant gleich 0,04303. In der Nähe des Schmelzpunktes soll sie rasch ansteigen, siehe jedoch die Kritik der entsprechenden Angaben beim Bleichlorid (S. 646f.) durch Goodwin und Kalmus[562]).

Die Schmelzwärme pro 1 g ist 11,5 cal, pro Mol somit 5,28 Cal[189]).

Die molekulare Bildungswärme aus den Elementen ist nach Thomsen 39,8 Cal[50]).

Den kubischen Ausdehnungskoeffizienten pro 1° fand Rodwell[37]) zwischen 0 und 205° zu $8,317 \cdot 10^{-5}$ zwischen 205° und 253° zu $6,378 \cdot 10^{-4}$.

Die Dielektrizitätskonstante des Bleijodids ist sehr groß. Sie steigt nach Grätz und Fromm[142]) mit wachsender Wellenlänge erheblich an:

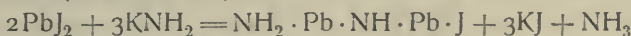
λ	100	130,4	180,0
D	113,2	147,7	172,8

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleijodids beim Schmelzpunkt ist 106 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

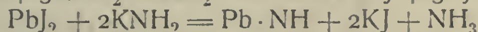
Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Jodbleis erhielten G. Auerbach[198]) und Helfenstein[197]) sehr wechselnde Ausbeuten. Da das abgeschiedene Jod im Elektrolyten stark löslich ist, können große Stromverluste durch Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte entstehen. PbJ_4 scheint nicht gebildet zu werden. Die Polarisation bei der Schmelzelektrolyse untersuchte Czepinski[245]). Die starke Depolarisation in der Zelle und die Schwierigkeit, die Jodidschmelze oxydfrei zu erhalten, verhindern eine exakte Ermittlung der freien Bildungsenergie des PbJ_2 auf diesem Wege. Diese läßt sich jedoch nach Bodländer aus der Löslichkeit von Bleijodid und den Einzelpotentialen von Pb und J_2 berechnen. Der so erhaltene Wert stimmt mit der freien Bildungsenergie, wie sie sich nach dem Nernstschen Wärmetheorem aus der Bildungswärme und den spez. Wärmen berechnet, gut überein (Nernst[960])). Doch mag von der Wiedergabe der Rechnung hier abgesehen werden, da die zugrunde zu legenden Potentialwerte noch mit Unsicherheiten behaftet sind. Über die Zersetzungsspannung des geschmolzenen PbJ_2 siehe Garrard[969]).

Trockenes Bleijodid ist lichtbeständig, feuchtes geht an der Luft unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in Jod, Bleisuperoxyd und Carbonat über[246]). Nach Benrath[84]) gibt es schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkt Jod ab. Helfenstein[197]) läßt es dahingestellt, ob die schwache Zersetzung des Jodbleis beim Schmelzen diesem selbst oder Spuren von PbJ_4 zuzuschreiben ist. In starker Hitze geht es an der Luft unter Jodabgabe in Oxyjodid über.

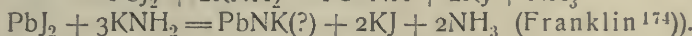
Durch Kochen mit Äther wird es in ein Oxyjodid verwandelt[249]. Es wird durch Chlor und Brom bei höherer Temperatur zersetzt[248], von HCl schon unter dem Schmelzpunkt[250]. Bleijodid reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit NH_3 von gewöhnlichem Druck nicht. Unter erhöhtem Druck entsteht jedoch ein weißes Additionsprodukt. Dieses ist in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von etwas Ammoniumjodid vollkommen löslich. Mit Kaliumamid treten folgende Reaktionen ein:



$$2PbJ_2 + 3KNH_2 = NH_2 \cdot Pb \cdot NH \cdot Pb \cdot J + 3KJ + NH_3$$



$$PbJ_2 + 2KNH_2 = Pb \cdot NH + 2KJ + NH_3$$



$$PbJ_2 + 3KNH_2 = PbNK(?) + 2KJ + 2NH_3$$ (Franklin[174]).

Bei Behandeln mit Äthylamin entsteht ein unlöslicher Niederschlag[235].

Die wäßrige Lösung ist farblos.

Löslichkeit des Bleijodids in Wasser (Lichty[201]).

Temp. °C	g PbJ_2 in 1000 g H_2O	Millimol PbJ_2 in 1000 g H_2O	Millimol PbJ_2 in 1000 ccm Lös.	Dichte bez. auf H_2O von 0°
0	0,442	0,96	0,96	1,00056
15	0,613	1,33	1,33	0,99983
25	0,764	1,66	1,65	0,99798
35	1,042	2,26	2,24	0,99508
45	1,453	3,15	3,12	0,99153
55	1,755	3,81	3,74	0,98723
65	2,183	4,73	4,64	0,98268
80	3,023	6,56	6,37	0,97452
95	3,960	8,59	8,28	0,96709
100	4,36	9,27	8,95	—

Nach v. Ende[206] ist die Löslichkeit bei 25° etwas kleiner, 1,58 Millimol/l. v. Ende glaubt, daß die Ionisation in $Pb^{\cdot\cdot}$ und $2J'$ bei dieser geringen Konzentration vollständig sei. Böttger[204] berechnet aus der Leitfähigkeit der bei 20,10° gesättigten Lösung unter der Annahme, daß nur $Pb^{\cdot\cdot}$- und J'-Ionen gebildet werden, 2,53 Milliäquivalente pro l und das Löslichkeitsprodukt $8{,}10 \cdot 10^{-9}$ (Einheit: Mol/l). Indem er den Dissoziationsgrad schätzungsweise zu 97 Proz. annimmt, berechnet er als Gesamtlöslichkeit für 20,10° 1,31 Millimol/l, während die Löslichkeitstabelle von Lichty auf einen um ca. 10 Proz. höheren Wert schließen läßt. Die Ionisation dürfte also doch nicht so vollkommen sein, wie v. Ende und Böttger glauben. In konzentrierten Alkalijodid- und -acetatlösungen ist die Löslichkeit infolge von Komplexbildung (s. u.) bedeutend größer. Beim Verdünnen einer konzentrierten mit PbJ_2 gesättigten KJ-Lösung wird PbJ_2 abgeschieden.

Für einige organische Lösungsmittel fand Laszczynski folgende Löslichkeiten:

	Aceton	Anilin		Amylalkohol
t	59°	13°	184°	133,5°
g PbJ_2/1000 g Lösg.	0,2	5,0	11,0	0,2

Komplexverbindungen.

Bleijodwasserstoffsäure. $HJ \cdot PbJ_2 \cdot 5H_2O$. Läßt man auf fein verteiltes Blei Jodwasserstoff und Luft einwirken, oder löst man Jodblei in Jodwasserstoffsäure auf, so entstehen schöne, leicht zersetzliche Kristalle[42] von $PbJ_2 \cdot HJ \cdot 5H_2O$, deren Bildungswärme nach Berthelot bei der Bildung aus $PbJ_2 \cdot HJ$ (Gas) und $5H_2O$ (flüssig) 23,3 Cal, für $5H_2O$ (fest) 16,1 Cal ist.

Lithiumbleijodide. $2LiJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$ (Mosnier[36])) wird wie das entspr. Natriumsalz (s. u.) dargestellt und bildet gelbliche Kristalle. Die Bildungswärme (aus PbJ_2, LiJ und H_2O (flüssig)) ist 74,74 Cal.

$LiJ \cdot PbJ_2 \cdot 5H_2O$ erhielt Bogorodski[260]), indem er unter beständigem Umrühren in eine auf 140—150^0 erwärmte Lösung von Lithiumjodid in kleinen Mengen Bleijodid eintrug, bis sich goldgelbe Flocken abzuscheiden begannen. Durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung und Stehenlassen erhält man gelbe Nadeln, die man zweckmäßig bei 72^0 abpreßt, weil sich sonst andere Salze abscheiden. Das Doppelsalz färbt sich bei ca. 95^0 unter Verlust von $1H_2O$ rot; es wird bei 100^0 wasserfrei.

Natriumbleijodide. $4NaJ \cdot PbJ_2$ (Poggiale[48]), zitiert nach Mosnier[36])).

$2NaJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$ (Mosnier[36])) wird in der Wärme ausgeschieden, wenn man zu einer konzentrierten kochenden NaJ-Lösung PbJ_2 setzt. Die Bildungswärme (aus PbJ_2, NaJ und flüss. H_2O) ist 103,9 Cal.

$2NaJ \cdot PbJ_2 \cdot 6H_2O$ (Mosnier[36])), aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in der Kälte gewonnen. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln tritt Zersetzung des Salzes unter Abscheidung von PbJ_2 ein. Die Zusammensetzung der Lösungen, mit denen Doppelsalz und PbJ_2 im Gleichgewicht stehen, ist folgende:

Wasser (für 1000 g H_2O):

Temp.	8,5	10,4	15	23	28	38^0
g NaJ	212,5	235	287	432	485	572
g PbJ_2	3,6	12,6	20,7	33,4	40	56,2

Methylalkohol (für 1000 g CH_3OH):

Temp.	15	28	38^0
g NaJ	16	23,1	37,2
g PbJ_2	0,35	0,6	1,1

Äthylalkohol (für 1000 g C_2H_5OH):

Temp.	15	28	38^0
g NaJ	15,2	22,8	35,6
g PbJ_2	0,30	0,55	0,9

Die Bildungswärme (aus PbJ_2, NaJ und flüss. H_2O) ist 106,6 Cal.

Kaliumbleijodide werden in großer Zahl beschrieben, doch konnten sowohl Herty[252]) wie Wells[218]) nur das Salz $KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ in festem Zustande isolieren, obwohl sie die Darstellungsbedingungen weitgehend variierten. Das Salz ist zuerst von Boullay[254]) dargestellt worden. Ditte[255]) führt das Salz $2KJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$, Berthelot[256]) $2KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ und $4KJ \cdot 3PbJ_2 \cdot 6H_2O$ an. Letztere Formel erteilt Berthelot auch dem Boullayschen Salz, das infolgedessen als $4KJ \cdot 3PbJ_2$ in die Literatur übergegangen ist[256]). Nach Wells sind diese Salze sämtlich identisch mit $KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$, bzw. Gemische des letzteren mit KJ. Auch das von Schreinemakers[253]) studierte Salz ist nach Beschreibung und Darstellung von Herty als $KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ erkannt worden, was Schreinemakers[940]) später selbst bestätigte. $KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ bildet dünne blaßgelbe Nadeln. Es entsteht unter weit wechselnden Bedingungen[44, 45, 218]).

Die von Schreinemakers[253]) ursprünglich für $2KJ \cdot PbJ \cdot 4H_2O$ angegebenen Löslichkeitsdaten übertragen wir auf $KJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$:

Gleichgewichtskurven des Systems H_2O — KJ — PbJ_2.

A. Feste Phasen: Doppelsalz und PbJ_2.

Temp.	5°	15°	20°	31°	59°	80°	120°	175°	194°	207°
Mol PbJ_2/1000 Mol H_2O	—	0,08	0,3	1,1	7,3	28,5	83,9	218,7	—	—
Mol KJ/1000 Mol H_2O	17,6	23,4	28,2	39,0	79,8	128,6	196,4	319,8	408	515

B. Feste Phasen: Doppelsalz und KJ.

Temp.	9°	23°	50°	83,5°	92°	137°	165°	241°
Mol PbJ_2/1000 Mol H_2O	3,77	7,27	20,56	43,2	49,7	93	163,4	499,9
Mol KJ/1000 Mol H_2O	146,6	163,6	206,6	163,8	278,8	355,4	478,2	867,2

Wie man sieht, wird das Verhältnis $PbJ_2 : KJ = 1 : 1$ in der Lösung niemals erreicht; infolgedessen muß das Doppelsalz in Berührung mit reinem Wasser stets PbJ_2 abscheiden, während ein Teil des Salzes mit einem Überschuß von KJ in Lösung geht, bis der durch die Temperatur vorgeschriebene Punkt der Isotherme erreicht ist. Eine Eigenlöslichkeitskurve des Doppelsalzes ist nicht realisierbar, das Salz befindet sich über sein ganzes Existenzgebiet im Umwandlungsintervall. Da das Doppelsalz schwach gelbgrün, PbJ_2 jedoch intensiv gelb gefärbt ist, kann sein Zerfall zum Nachweis von Feuchtigkeitsspuren dienen (Biltz[920])).

Nach Schreinemakers[940]) ist jedoch in obigen Gleichgewichtssystemen bei höheren Temperaturen sicher nicht mehr das Hydrat $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ Bodenkörper; es muß eine Umwandlung in ein anderes, jedenfalls H_2O-ärmeres Doppelsalz eintreten. Denn in den Versuchen A wächst das Molekülverhältnis KJ/H_2O und in B das Verhältnis PbJ_2/H_2O der Lösung auch dann mit steigender Temperatur, wenn es den Wert $^1/_2$ erreicht hat. Dieser Zuwachs kann aber nicht auf Kosten eines Bodenkörpers $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ erfolgen. Schreinemakers[940]) glaubt, daß die Dehydratation unter den Lösungen A bei ca. 189° erfolgt, da die Kurve A hier einen Knick hat. Er hält es für wahrscheinlich, daß eine Verbindung mit $^1/_2 H_2O$ entsteht, da die Entwässerung des 2-Hydrates unter 3,6—3,7 mm Druck bei 15° nur bis 0,5 Mol Wasser führt. Erst bei einem Druck von 0,5—0,0 mm tritt Abgabe des letzten Wassers ein.

Weitere Angaben über Kaliumbleijodide mit meist höherem KJ-Gehalt s. [46, 47, 254, 257]). Ihre Existenz ist zwar nicht ausgeschlossen, doch liegen noch keine Argumente für ihre Individualität vor.

Nach Herty[259]) entstehen durch Behandeln von PbJ_2 und $PbBr_2$ mit KBr-Lösung isomorphe Mischungen von $KJ \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$ und $KBr \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$.

Während für den festen Zustand der Typus $KJ \cdot PbJ_2 = 1 : 1$ unter weiten Bedingungen der allein existenzfähige zu sein scheint, kommen wir für die wäßrigen Lösungen zu einem andern Resultat. Nach Löslichkeitsbestimmungen von Balcom[919]) an Jodkaliumlösungen des Bleijodids dürfte gemäß unsern folgenden Rechnungen hier der Typus $2KJ \cdot PbJ_2$, bzw. das komplexe Anion PbJ_4'' vorherrschen:

$t = 25°$

(I) Konz. KJ Mol/l	1,54	2,0	3,0	4,0	6,0
(II) Ionisationsgrad des KJ	0,785	0,775	0,735	0,68	ca. 0,55
(III) Mol PbJ_2/l	0,000917	0,0155	0,0300	0,04755	>0,06696
$K = \frac{[PbJ_4'']}{[J']^2} \cdot 10^7$	4,9	5,0	4,5	4,6	3,4 (?)

Unter der Annahme, daß das gelöste PbJ_2 als PbJ_4'' bzw. K_2PbJ_4 in der Lösung vorliegt, muß der Ausdruck

$$K' = \frac{[PbJ_4'']}{[J']^2[PbJ_2]}$$

konstant sein, und da PbJ_2 Bodenkörper, also $[PbJ_2]$ konstant ist, wird schließlich auch

$$K = \frac{[PbJ_4'']}{[J']^2} = K' \cdot [PbJ_2]$$

von der Konzentration unabhängig. In den obigen Tabellen ist K unter der Annahme gleichen Ionisationsgrades für Jodkalium und Kaliumbleijodid in der gemeinsamen Lösung berechnet: $K = (III)/(II) \cdot (I)^2$. Die Ionisationsgrade des Jodkaliums sind aus Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch erhalten. Die Konstanz von K ist befriedigend, namentlich wenn man bedenkt, daß es sich um recht konzentrierte Lösungen handelt. Bei dem Versuch mit 6n Jodkalium war die Sättigung an PbJ_2 wahrscheinlich noch nicht erreicht. — Berechnet man die Konstante für die Bildung eines komplexen Anions PbJ_3', so erhält man stark mit der Konzentration ansteigende Werte.

Ammoniumbleijodide, $4NH_4J \cdot 3PbJ_2 \cdot 6H_2O$, erhielt Mosnier[36]), indem er Bleijodid zu einer kochenden, konzentrierten Lösung von NH_4J hinzufügte. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Durch Erwärmen verliert das Salz sein Wasser und hat dann gelbe Farbe. Die Wasserdampftension beträgt bei:

19^0	25^0	34^0	46^0	57^0	$65{,}5^0$	$75{,}5^0$	85^0	95^0	$98{,}5^0$	
8	25	57	98	140	185	250	331	492	501	mm Hg.

Bei der Auflösung des Salzes in NH_4J-freiem Wasser tritt Zersetzung unter Abscheidung von PbJ_2 ein. Die mit festem PbJ_2 und Doppelsalz bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht befindlichen Lösungen haben folgende Zusammensetzung:

Temp.	$10{,}5^0$	15^0	16^0	28^0	38^0
g NH_4J/l H_2O	199	220	260	328	490
g PbJ_2/l H_2O	2	6	9,5	26,2	48

Auch beim Lösen in Methyl- und Äthylalkohol tritt Zersetzung ein. Die Zusammensetzung der Lösungen in den Punkten des vollständigen heterogenen Gleichgewichtes ist:

	1000 g CH_3OH		
Temp.	15^0	28^0	38^0
g NH_4J	39,4	56,2	83,5
g PbJ_2	0,6	1	1,5

	1000 g C_2H_5OH		
Temp.	15^0	28^0	38^0
g NH_4J	39	55,8	82,7
g PbJ_2	0,5	0,9	1,4

Die molekulare Bildungswärme (aus PbJ_2, NH_4J und H_2O fl.) ist 9,51 Cal.

Ein anderes Ammoniumbleijodiddoppelsalz führt Boullay an[254]).

$NH_4Cl \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$[236, 10]) wird durch Auflösen von Bleijodid in Chlorammoniumlösungen erhalten. Damit identisch sind nach Wells und Johnson[236]) die von Poggiale[49]) als $4NH_4Cl \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ und von Völkel[48]) als $3NH_4Cl \cdot PbJ_2$ formulierten Produkte. Doch scheinen sich Bleijodid und

Chlorammonium nicht genau nach festem Verhältnis zu binden, so daß man vielleicht richtiger $NH_4Pb(Cl, J)_3$ formuliert[236]).

$NH_4Br \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$, schwach gelb gefärbte Nadeln, und $NH_4Br \cdot 2PbJ_2$, quadratische, im Licht zersetzliche Blättchen, erhielt Fonzes-Diacon[10]) aus Ammoniumbromidlösungen und PbJ_2.

Tetramethylammoniumjodid-Bleijodid, $4N(CH_3)_4 \cdot 3PbJ_2$, scheidet sich als weißlicher, kristallinisch werdender Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid in eine siedende gesättigte Bleijodidlösung gießt. Das Salz kristallisiert in seidenartigen, stark doppelbrechenden Prismen. Es ist in heißem Wasser löslich und läßt sich umkristallisieren. Die Bildungswärme dieses Salzes bei der Bildung aus seinen beiden Komponenten ist + 5,29 Cal (Mosnier[36])).

Tetraäthylammoniumjodid-Bleijodid, $4N(C_2H_5)_4 \cdot 3PbJ_2$ (Mosnier[36])), bildet weiße mikroskopische Stäbchen des rhombischen oder quadratischen Systems. Es ist in allem das Analogon des vorigen Salzes. Die Bildungswärme aus den Komponenten ist 4,76 Cal.

Phenylammoniumjodid-Bleijodid, $4N(C_6H_5)H_3J \cdot 3PbJ_2$; gelbliche Nadeln; die Verbindung wird durch Wasser zersetzt.

Rubidiumbleijodid, $RbJ \cdot PbJ_2 \cdot 4H_2O$ (Mosnier[36])), bildet gelbliche Nadeln. Die Bildungswärme (aus PbJ_2, RbJ_2 und H_2O (flüssig)) ist 107,75 Cal. $RbJ \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ (Wells[217])) ist vielleicht mit dem von Mosnier beschriebenen Hydrat identisch. Blaßgelbe, dünne Prismen, die an der Luft rasch Wasser verlieren und dabei einen Farbwechsel zu Orange erleiden.

Cäsiumbleijodid, $CsJ \cdot PbJ_2$, dünne rechtwinklige Prismen von gelber Farbe (Wells und Wheeler[237])).

Berylliumbleijodid, $3BeJ_2 \cdot 3PbJ_2 \cdot 10H_2O$ (von Mosnier $2BeJ_3 \cdot \cdot 3PbJ_2 \cdot 10H_2O$ formuliert). Gelbliche Nadeln.

Magnesiumbleijodid, $2MgJ_2 \cdot PbJ_2$ (Mosnier[36])), entsteht analog den andern Erdalkaliverbindungen (s. u.), kristallisiert aber erst nach der Konzentration der Lösung im Vakuum beim Stehen im Exsikkator. Es bildet gelbe Kristalle, die bei 100° ihre Farbe nicht ändern; Wasser und Alkohol bewirken Zersetzung unter Abscheidung von Bleijodid. Die Bildungswärme (aus PbJ_2 und MgJ_2) ist + 8,52 Cal.

Ein Hydrat $2MgJ_2 . PbJ_2 \cdot 16H_2O$ haben Otto und Drewes[261]) durch Eintragen von Jodblei in eine siedende, konzentrierte Lösung von Chlormagnesium erhalten; beim Erkalten scheiden sich gelbe, wahrscheinlich rhomboedrische Kristalle aus, die bei 140° das Wasser rasch verlieren und bei 150° Jod abspalten. Das Salz wird durch Wasser zerlegt.

Calciumbleijodid, $CaJ_2 \cdot 2PbJ_2 \cdot 7H_2O$ (Mosnier[36])), kristallisiert in regulären Oktaedern aus konzentrierten CaJ_2-Lösungen, die heiß mit PbJ_2 gesättigt sind. In der Mutterlauge bedeckt es sich im Lichte mit Calciumperjodid $CaJ_3 \cdot 15H_2O$. Die Bildung eines Polyjodids vom Typus $SrJ_2 : J_2 = 1 : 1/_2$ wäre allerdings nach den sonstigen Erfahrungen über Polyjodide recht befremdlich. Bei 100° verlieren die Kristalle rasch ihr Wasser und werden rötlich. Mit Wasser und Alkohol tritt Dissoziation ein. Die Bildungswärme (aus PbJ_2, CaJ_2 und H_2O (flüssig)) beträgt — 11,31 Cal.

Strontiumbleijodid, $SrJ_2 \cdot 2PbJ_2 \cdot 7H_2O$ (Mosnier[36])), stellt rötliche, oktaedrische Kristalle des regulären Systems dar, die bei kürzerem Stehen in der Mutterlauge am Lichte sich mit einer braunroten Schicht von Strontiumperjodid $SrJ_3 \cdot 15H_2O$ bedecken (? s. o.). Das Doppelsalz zersetzt sich mit

Wasser und Alkohol. Seine Bildungswärme (aus PbJ_2, SrJ_2 und flüssigem H_2O) ist 12,85 Cal.

Bariumbleijodid, $BaJ_2 \cdot 2PbJ_2 \cdot 7H_2O$, wird erhalten, indem man zu einer kochenden, konzentrierten Jodbariumlösung so lange Jodblei fügt, bis dieses sich nicht mehr löst (Mosnier[36]). Es bildet gelbweiße Nadeln, die bei 100° das Wasser rasch abgeben und dann rote Farbe erhalten. Die Bildungswärme (aus PbJ_2, BaJ_2 und H_2O (flüssig)) ist + 16,59 Cal.

Beim Lösen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol findet Zerfall des Salzes unter Abscheidung von PbJ_2 statt. Die Punkte des vollständigen, heterogenen Gleichgewichtes, in denen PbJ_2 und Doppelsalz als Bodenkörper nebeneinander bestehen, sind für verschiedene Temperaturen:

	Wasser (1000 g)		
	15°	28°	38°
g BaJ_2	72,2	108	170
g PbJ_2	1,8	7,5	16
	CH_3OH (1000 g)		
	15°	28°	38°
g BaJ_2	37,4	56	89
g PbJ_2	1	4	8,7
	C_2H_5OH (1000 g)		
	15°	28°	38°
g BaJ_2	35,5	54	87
g PbJ_2	0,9	4	8

Zinkbleijodid, $2ZnJ_2 \cdot PbJ_2$ (Mosnier[36]), gelbliche, hygroskopische Kristalle, die sich schon an der feuchten Luft zersetzen. Die Bildungswärme (aus den beiden Komponenten) ist 0,74 Cal.

Cadmiumbleijodid, $2CdJ_2 \cdot PbJ_2$, bildet kleine weiße Kristalle, die sich am Lichte braun färben; durch kaltes Wasser, absoluten Alkohol und feuchten Äther tritt Gelbfärbung ein. Trockner Äther ist ohne Wirkung. Die Bildungswärme (aus den beiden Komponenten) ist + 10,30 Cal.

Ein Doppeljodid von Blei und Quecksilber konnte Mosnier nicht isolieren.

Stannobleijodid, $SnJ_2 . PbJ_2 \cdot 8H_2O$ (Mosnier), kristallisiert nadelförmig und wird durch Wasser zersetzt. Bildungswärme + 20,2 Cal.

Chromobleijodid, $2CrJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 3H_2O$, bildet hellgrüne Kristalle, die durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt werden. Bildungswärme 22,7 Cal.

Ferrobleijodid, $2FeJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 3H_2O$ (Mosnier[36]), wird wie die vorigen, jedoch unter Ausschluß von Licht und Luft unter dem Schutze eines starken Kohlendioxydstromes hergestellt; man filtriert, konzentriert und läßt erkalten, alles im Kohlensäurestrom. Es bildet sehr zersetzliche, gelbe Kristalle. Die Bildungswärme (aus den drei Komponenten) ist + 57,7 Cal.

Manganbleijodid, $2MnJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 3H_2O$, bildet kleine, braunrote Kristalle (Mosnier). Die Bildungswärme (aus PbJ_2, MnJ_2 und H_2O (flüssig)) ist + 52,4 Cal.

Nickelbleijodid, $2NiJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 3H_2O$, bildet grünliche Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Bildungswärme 51,3 Cal.

Kobaltbleijodid, $2CoJ_2 \cdot PbJ_2 \cdot 3H_2O$ (Mosnier), stellt feine, grünliche Nadeln dar, die durch Wasser zersetzt werden. Bildungswärme + 52,1 Cal.

Aluminiumbleijodid, $2AlJ_3 \cdot 3PbJ_2 \cdot 10H_2O$ (Mosnier), bildet zersetzliche Kristalle. Bildungswärme + 20,5 Cal.

Phosphorjodid-Bleijodid, $3PbJ_2 \cdot PJ_3 \cdot 12H_2O$ (Mosnier), bildet gelbliche Nadeln, die ihr Wasser gegen 45° rasch verlieren. Bildungswärme + 25,1 Cal.

Arsenjodid-Bleijodid, $AsJ_3 \cdot 3PbJ_2 \cdot 12H_2O$ (Mosnier), bildet Nadeln, die durch Wasser, Alkohol und Äther zersetzt werden. Bildungswärme + 20,7 Cal.

Antimonjodid-Bleijodid, $SbJ_3 \cdot 3PbJ_2 \cdot 12H_2O$ (Mosnier), bildet schwarze, oktaedrische Kristalle. Bildungswärme 29,1 Cal.

Wismutjodid-Bleijodid, $BiJ_3 \cdot 3PbJ_2 \cdot 12H_2O$, feine rötliche Nadeln. Bildungswärme + 33,8 Cal.

Bleichlorid und Bleijodid bilden nach Herty und Boggs[31]) Mischkristalle, in denen das Chlorid stets überwiegt, jedoch keine chemischen Verbindungen. Nach Thomas[262]) soll sich jedoch aus Bleijodid und kochender Salzsäure die Verbindung $PbJ_2 \cdot PbCl_2$ bilden, und Fonzes-Diacon[10]) gibt an, daß aus Chlorammonium und Bleijodid ein ammoniakfreies Chlorjodid, $3PbJCl \cdot H_2O$, entsteht.

Bleibromid und Bleijodid bilden nach Herty und Boggs[31]) Mischkristalle, in denen das Bromid stets überwiegt. Thomas[44]) glaubt dennoch eine definierte Verbindung $3PbBr_2 \cdot PbJ_2$ durch Sättigen einer heißen $PbBr_2$-Lösung mit Jodid erhalten zu haben. Doch konnte auch er die Zusammensetzung der ausfallenden Produkte durch Wahl der Temperatur und Konzentration variieren. Daß das Chlorid, Bromid und Jodid in reiner Form verschiedenen Kristallsystemen angehören, macht, wie Thomas glaubt, die Bildung von Mischkristallen unmöglich, doch ist dies nach den neueren Erfahrungen an Mischkristallen ein Irrtum. Weitere Angaben über gemischte Bleihaloide s. [263, 264, 265]).

Aus geschmolzenem Bleichlorid-Bleijodid und Bleibromid-Bleijodidmischungen scheiden sich nach Mönkemeyer[992]) mit Sicherheit keine Doppelverbindungen ab. Die Schmelzdiagramme beider Systeme folgen dem Typus V von Roozeboom (vollständige Mischbarkeit im flüssigen, unvollständige im festen Zustande; keine Verbindungen). In beiden Fällen ist die gegenseitige Mischbarkeit im festen Zustande nur gering. Das Eutektikum des Chlorid-Jodidsystems erstarrt bei 306° und enthält 23 Proz. Chlorid, dasjenige des Bromid-Jodidsystems bei 256° mit 51 Proz. Bromid.

Basische Bleijodide mannigfacher Zusammensetzung werden beschrieben. Nach Strömholm[228]) kann man durch Variieren der Bedingungen auch die Ausscheidung metastabiler Produkte von großer Beständigkeit erzielen.

$6PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ stellte Strömholm dar, indem er zu Bleihydroxyd 0,05 n KJ in kleinen Portionen zusetzte. Voluminöse, schwach lichtgelbe Masse.

$5PbO \cdot PbJ_2 \cdot 7H_2O$ erhielt Ditte[266]) aus Bleijodid und konzentrierter Kalilauge in der Wärme. Strömholm konnte das Salz nicht wieder darstellen.

$5PbO \cdot PbJ_2$(?). Durch Erhitzen von Bleiperjodat erhielt Rammelsberg[267]) ein Produkt, das annähernd dieser Zusammensetzung entsprach.

$9PbO \cdot 2PbJ_2 \cdot 2H_2O$, durch rasches Versetzen von Bleihydroxyd mit Jodkaliumlösung dargestellt. Lebhaft gelbe Substanz[228]).

$3PbO \cdot PbJ_2$ mit $1H_2O$ nach Wood und Borden[38]), Strömholm[228]), mit $2H_2O$ nach Kühn[269]) und Ditte[266]). Schwach lichtgelbe Substanz, aus

Bleihydroxyd und Jodkaliumlösung, oder aus siedender Bleijodidlösung mit überschüssigem NH_3 bereitet.

$2PbO \cdot PbJ_2$ wird wasserfrei und mit $2H_2O$ beschrieben[268, 269].

$PbO \cdot PbJ_2 \cdot H_2O$ stellte Strömholm dar, indem er Bleijodid mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion versetzte. Nach Ditte enthält das Salz nur $^1/_2 H_2O$. Lichtgelbe, mikroskopische Nadeln[38, 228, 266, 268, 270].

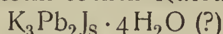
$PbO \cdot PbJ_2 \cdot PbCl_2$, welches sich als Mineral Schwarzenbergit[271]) in der Natur findet, läßt sich in grünlichgelben Prismen erhalten, wenn man konzentr. Lösungen von Jod- und Chlorkalium ohne großen Überschuß mit Bleiacetat fällt, den Niederschlag unter Zuhilfenahme von wenig Essigsäure in Wasser löst und die Lösung bis zur Kristallisation verdampft[272].

Bleijodidpyridin stellte Pincussohn[586] durch Sättigen siedenden Pyridins mit Bleijodid dar. Die Zusammensetzung wurde nicht festgestellt.

Über das sog. „blaue Bleijodid" s. S. 680.

Bleiperjodide. G. S. Johnson[274] erhielt aus einer heißen konzentrierten alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid durch Zusatz einer heiß gesättigten Lösung von Bleiacetat in Alkohol einen schwarzen kristallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung er jedoch durch keine einfache Formel wiedergeben konnte. Wells[40] stellte denselben Stoff dar, konnte jedoch durch Analyse zeigen, daß ihm die Formel $5(CH_3COO)_2Pb \cdot 3KJ \cdot 3J_2$ zukommt; das Salz ist also danach ein Komplexsalz von Bleiacetat und Kaliumtrijodid.

Einem von Wells[921] beschriebenen Kaliumbleiperjodid


$K_3Pb_2J_8 \cdot 4H_2O$ (?)

soll nach Meldrum[922] die wenigstens etwas wahrscheinlichere Formel $K_9Pb_4J_{19} \cdot 10H_2O$, d. i. $9KJ \cdot 4PbJ_2 \cdot J_2$, zukommen.

$PbO \cdot PbJ_2 \cdot J_3 \cdot H_2O$ (?) wurde zuerst von Gröger[39] amorph, später von Wells[40] kristallisiert dargestellt, doch hat Gröger den Wassergehalt nicht konstatiert. Es wird in kristallisiertem Zustand aus alkoholischer Jodlösung und essigsaurer Bleiacetatlösung gewonnen. Glänzende, schwarze Kristalle von oktaedrischer Gestalt. Die vielfach recht unwahrscheinlichen Perjodidformeln sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Jodabspaltung nicht hinreichend ausgeschlossen wurde.

Bleicyanid, $Pb(CN)_2$ (M.-G. = 259,12), entsteht durch Fällung von Bleisalzlösungen mit Blausäure oder Cyaniden als weißer, dicker Niederschlag, welcher in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, oder durch schwaches Glühen von kohlensaurem Blei mit Ammoniak[143]. Verdünnte Säuren zerlegen das Salz unter Cyanwasserstoffentwicklung, Chlor in $PbCl_2$ und Cyan.

Mit Kaliumzinkcyanid und Kaliumcadmiumcyanid gibt Bleiacetat kaliumfreie Bleizink-, bzw. Bleicadmiumkomplexe, die sich beim Auswaschen zu zersetzen scheinen[52].

Auf Zusatz von Ammoniak fällt Blausäure aus Bleiacetatlösung basisches Cyanid $Pb(CN)_2 \cdot 2PbO$, dessen Bildungswärme aus $2PbO + Pb + (CN)_2 + H_2O$ 17,8 Cal ist[53, 54].

Bleichlorid und Cyanchlorid vereinigen sich beim Vermischen ihrer Lösungen zum Doppelsalz $2Pb(CN)_2 \cdot PbCl_2$, einem sehr schwer löslichen Pulver[275].

Bleisulfocyanid, Bleirhodanid, $Pb(CNS)_2$ (M.-G. = 323,26), entsteht in gelben Kristallen beim Durchschütteln der Lösungsmischung von Bleiacetat und Kaliumrhodanid. Trocknes Chlor zersetzt zu S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$; warme Salpetersäure unter heftiger Reaktion zu $PbSO_4$. Erhitzt man das Salz unter

Abschluß der Luft, so bläht es sich auf, stößt Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdämpfe aus und geht in PbS über[276, 277]).

Die Löslichkeit in Wasser ist gering. Das Äq.-Leitvermögen der bei 19,96° gesättigten, d. i. 0,0139 Mol-n Lösung beträgt nach Böttger[204]) 123,6. Unter der Annahme, daß sich das Rhodanid hinsichtlich seiner Ionisation in gesättigter Lösung ähnlich verhält wie das Chlorid (s. S. 650ff.), berechnet Böttger die Ionisationsverhältnisse der bei 19,96° gesättigten Lösung; von einer Wiedergabe des Resultats möge abgesehen werden, da es sicher fehlerhaft ist. Nehmen wir mit Böttger an, daß die Lösung 4,4 Proz. des gelösten Salzes als undissoziiertes $Pb(CNS)_2$ enthält und setzen die Wanderungsgeschwindigkeiten $l_{1/2 Pb^{\cdot\cdot}} = 64{,}5$, $l_{CNS'} = 59{,}1$ und schätzungsweise $l_{Pb(CNS)^{\cdot}} = 50$ für 20°, so finden wir aus der spezifischen Leitfähigkeit der bei 19,96° gesättigten Lösung von $2640 \cdot 10^{-6}$ folgenden Ionisationszustand:

$[Pb^{\cdot\cdot}] = 8{,}58$ Millimol/l $\quad [CNS'] = 21{,}9$ Millimol/l
$[Pb(CNS)^{\cdot}] = 4{,}75$ Millimol/l $\quad [Pb(CNS)_2] = 0{,}615$ Millimol/l

Durch kochendes Wasser wird das Salz zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt auf das in Wasser suspendierte Salz nur wenig (richtiger wohl „langsam"!) ein[277]).

Die molekulare Bildungswärme aus $Pb + 2S_{rhomb.} + (CN)_2$ ist 46 Cal, die Neutralisationswärme von 2CNSH durch PbO(gelöst) ist 24,2 Cal[54]).

$6PbO \cdot Pb(CNS)_2 \cdot 2H_2O$ wurde von Strömholm[228]) aus Bleihydroxyd mit 0,05 n KSCN und aus $PbO \cdot Pb(CNS)_2 \cdot H_2O$ mit 0,095 n NaOH dargestellt. Andere Zwischenprodukte wurden nicht beobachtet. Die Formel steht nicht ganz sicher fest.

$PbO \cdot Pb(SCN)_2 \cdot H_2O$. Aus Bleirhodanid beim Versetzen mit NH_3 bis zur Alkaleszenz[228]). Es wurde schon früher von Liebig dargestellt.

Bleirhodanid bildet mit $PbCl_2$ und $PbBr_2$ die Verbindungen $PbCl_2 \cdot Pb(SCN)_2$ und $PbBr_2 \cdot Pb(SCN)_2$[55, 275]); nach Grissom und Thorp[275]) soll auch ein Doppelsalz $PbJ_2 \cdot 3Pb(CNS)_2$ existieren, während Herty und Boggs[55]) dies bestreiten; PbJ_2 und $Pb(CNS)_2$ bilden nach letzteren auch keine Mischkristalle.

Bleirhodanidthioharnstoff, nach Claus[561]) $Pb(CSN_2H_4)(CNS)_2$, nach Rosenheim und Meyer[560]) $Pb(CSN_2H_4)_4(CNS)_2$. Weiße Nadeln, die sich mit reinem Wasser unter Abscheidung von Bleirhodanid zersetzen.

Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot, PbO (M.-G. = 223,10), findet sich in der Natur kristallisiert in Veracruz.

Modifikationen des Bleioxyds und ihre gegenseitigen Beziehungen. Bleioxyd kann in verschiedenen Modifikationen dargestellt werden; welchen der mannigfach gefärbten Produkte besondere Individualität zuzusprechen ist, konnte bisher noch nicht in allen Punkten aufgeklärt werden.

Gelbes Bleioxyd erhält man nach Geuther[296]) durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10 proz. Natronlauge. Nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Wasserbade resultiert ein kristallinisches Pulver von gelblichgrüner Farbe; d_4^{20} nach Ruer[297]) 9,50—9,52, nach Geuther 9,28—9,36. Durch Reiben nimmt das gelbe Oxyd eine gelblichbraune Färbung an, die auch das käufliche reine Bleioxyd zeigt. Erhitzt man dieses Produkt längere Zeit auf über 620°, so erhält es nach dem Erkalten wieder seine hellgelbe Farbe. Nach den Untersuchungen von Ruer ist als festgestellt zu erachten, daß die gelbe Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist, doch ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile, dunklere Form nur sehr gering.

Über 620° (vielleicht auch schon bei tieferer Temperatur) ist dagegen die gelbe Modifikation stabil und bleibt selbst beim langsamen Abkühlen, ihrer geringen Umwandlungsgeschwindigkeit zufolge, bestehen. Durch Reiben (nicht aber durch Druck!) wird die Umwandlung in die stabile, dunklere Form befördert. Ob das durch Reiben erhaltene Produkt einheitlich ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wahrscheinlich aber ist es noch ein Gemisch des instabilen gelben Oxyds mit dem stabileren roten Oxyd, das man auf anderem Wege nach Geuther rein erhalten kann. Zu seiner Darstellung kocht man Bleihydroxyd mit konzentrierter Natronlauge. Die ursprünglich weiße Farbe des Bodenkörpers geht nach einigen Minuten in Gelb, dann in Gelblichbraun, schließlich nach einigen Stunden in Rot über. Auch hier scheint zuerst das instabile, gelbe Produkt und dann erst langsam die stabile Stufe zu entstehen. Ruer zeigte, daß nicht die Temperatur, wie Geuther glaubte (105° gelb; 110° rot), entscheidet, welches Oxyd man erhält, sondern die Konzentration der Lauge. Mit 10prozentiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° erhitzt, bleibt gelbes Oxyd gelb, rotes rot. Die Umwandlungsgeschwindigkeit Gelb ⟶ Rot scheint in hohem Maße von der Gegenwart fremder Stoffe beeinflußt zu werden. Mengt man äquivalente Mengen von $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich unter Feuchtwerden der Masse zuerst kristallinisches gelbes Bleioxyd, welches nach einmonatlichem Stehen in das rote Oxyd übergeht. Strontium- und Calciumhydroxyd liefern unter den nämlichen Bedingungen fast ausschließlich gelbes Oxyd[63]).

Daß die gelbe Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur wirklich gegenüber der roten instabil ist, erkennt man aus ihrer größeren Löslichkeit.

Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser bei 22° (nach Ruer).

	Spez. Leitvermögen $\times 10^6$	Daraus ber. g-Äqu. im l
1. Gelbes Bleioxyd, aus Bleihydroxyd durch Kochen mit 10proz. Natronlauge nach Geuther	26,11	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$
2. Rotes Bleioxyd, aus Bleihydroxyd durch Kochen mit konz. Natronlauge nach Geuther	14,35	$0{,}56 \cdot 10^{-4}$
3. Gelbes Bleioxyd, aus 1. durch Erhitzen auf 630°	26,58	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$
4. Gelbes Bleioxyd, aus 2. durch Erhitzen auf 740°	25,54	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
5. Gelbes Bleioxyd, aus käuflichem, reinem, gelbbraunem Bleioxyd durch Erhitzen auf 620°	27,71	$1{,}09 \cdot 10^{-4}$
6. Gelbbraunes Bleioxyd, käufliches, reines	27,92	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$
7. Gelbbraunes Bleioxyd, erhalten durch längeres Reiben von 5.	28,56	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$

Die Löslichkeiten sind aus der Leitfähigkeit unter der keinesfalls zutreffenden Annahme berechnet, daß Blei als völlig ionisiertes Hydroxyd in Lösung gegangen sei. Die wahren Löslichkeiten dürften viel größer sein (vgl. unten, Pleißner und Auerbach). Immerhin geht schon aus den Leitfähigkeiten deutlich hervor, daß die gelben Oxyde von dem roten verschieden, aber unter sich ganz oder nahezu identisch sind. Das gelbbraune Produkt zeigt etwa dieselbe Leitfähigkeit wie das gelbe, besteht daher wohl zum größten Teil aus diesem.

Aus der roten Farbe eines Bleioxyds kann man nicht mit Sicherheit auf seine Identität mit der erwähnten stabilen roten Modifikation schließen. Während nämlich reines Bleioxyd durch Erhitzen auf 620° weder bei lang-

samer noch bei rascher Abkühlung mit dem Luftsauerstoff merkliche Mengen von Mennige, Pb_3O_4, bildet und stets eine gelbe Farbe zeigt, treten in einer gewöhnlichen Bleiglätte, die Verunreinigungen enthält, bei langsamer Abkühlung reichliche Mengen von Mennige auf, und ihre Farbe geht in Hellrot über; rasch abgekühlt, ist auch ein solches Produkt gelb. Die Oxydation von Bleioxyd an der Luft zu Mennige wird also durch die Anwesenheit geringer Beimengungen katalytisch beschleunigt. Auch das durch Reiben gewonnene gelbbraune Produkt bildet, auf 470° erhitzt, reichliche Mengen von Mennige. Die Temperatur von etwa 470° ist der Mennigebildung am günstigsten.

Bei der Einwirkung von mit reinem Sauerstoff gesättigtem, kohlensäurefreien Wasser auf metallisches Blei entsteht nach Pleißner und Auerbach[203]) ein braunes Oxyd, ebenfalls von der Zusammensetzung PbO. Durch Fällung von Bleiacetatlösung mit Barytlauge in der Hitze fällt nach denselben Autoren Bleioxyd in graugelben, metallisch glänzenden Schuppen aus; beim Zerreiben liefern sie ein grüngelbes Pulver. Löslichkeit und Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen dieser braunen und gelben Oxyde machen es sehr wahrscheinlich, daß sie identisch sind:

$t = 18^0$

	1 l Lösung enthält (durch Analyse bestimmt)		Spez. Leitvermögen der ges. Lösung $\varkappa \cdot 10^6$
	mg PbO	Millimol Pb	
PbO aus Pb u. O_2	69,0	0,310	19,5
PbO durch Fällung	68,4	0,307	19,5

Ein Vergleich mit den Leitfähigkeitswerten von Ruer[297]) (s. o.) zeigt bei Berücksichtigung der Temperaturverschiedenheit, daß diese Produkte mit dem gelben Oxyd Geuthers als identisch anzusehen sind. Das gleiche gilt von den Präparaten, die Böttger[204]) auf ihre Löslichkeit untersucht hat; bemerkenswert ist, daß dieser bei einem lange ausgewaschenen Präparate eine kleinere Löslichkeit fand; er selbst deutet dies mit dem Fehlen der kleineren, bereits weggewaschenen Kristalle, doch ist es sehr wohl denkbar, daß ursprünglich Gemenge zweier Modifikationen vorlagen, von denen die löslichere durch das lange Auswaschen beseitigt wurde.

Beschreibung und Darstellung mannigfacher anderer Bleioxydprodukte s. unter [62, 293—309]).

Technische Produkte. Massicot, Glätte. Bleioxyd wird technisch durch Oxydation von Blei an der Luft dargestellt. Läßt man über geschmolzenes Blei unterhalb der Schmelztemperatur des Bleioxyds (ca. 850°) Luft streichen, so entsteht ein gelbes Pulver, Massicot, welches man abstreicht, um die Metalloberfläche frei zu erhalten. Steigt aber, wie beim Entsilberungsprozeß, die Temperatur über den Schmelzpunkt des Bleioxyds, so fließt geschmolzene Glätte von dem Treibherde ab und erstarrt in eisernen Kästen zu Blöcken, die in Schuppen zerfallen, „Schuppenglätte". Die Glätte fällt mitunter gelblich, mitunter rötlich aus, so daß man „Silberglätte" und „Goldglätte" unterscheidet. Die rötliche Färbung ist hier jedenfalls der Anwesenheit von Beimengungen, insbesondere von Mennige (s. o.) zuzuschreiben. Über eine moderne Einrichtung zur Darstellung von Bleiglätte s. Salmony[310]).

Physikalische und chemische Eigenschaften des Bleioxyds. Bei der Beschreibung des Bleioxyds müßte eigentlich jeder Angabe ein Vermerk über die Art des betreffenden Produkts oder über seine Darstellung beigefügt werden. In vielen Fällen reichen die Literaturangaben hierzu nicht aus. Doch wird man für die bei hoher Temperatur vorgenommenen Operationen stets mit der gelben Modifikation zu rechnen haben.

Durch langsame Abkühlung der geschmolzenen Glätte erhält man Bleioxyd in rhombischen Oktaedern.

Für die Dichte des Oxyds liegen nach Geuther[296]) und Ruer folgende Angaben vor:

	Gelbes Oxyd	Rotes Oxyd
G. nasse Darst.:	9,28—9,36	8,74—9,126
R. „ „	9,50(d_4^{20})	9,28
R. trockene „	9,52(d_4^{20})	—

Der Schmelzpunkt eines „chemisch reinen" Produktes von Kahlbaum liegt nach Ruer bei 835⁰, während Doeltz und Mostowitsch[311]) ca. 906⁰ (Mercksches Produkt), Mostowitsch[468]) 883⁰ und Schenck und Raßlach[384]) 879⁰ angeben. Bleioxyd verdampft schon unterhalb des Schmelzpunktes mit erheblicher Geschwindigkeit (Doeltz und Graumann[312])). Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleioxyds beim Schmelzpunkt ist 161 (Wasser bei 0⁰ = 100)[964]).

Die molekulare Bildungswärme (aus den Elementen) beträgt nach Thomsen[313]) 50,3 Cal, nach Berthelot[314]) 50,8 Cal. Die Dielektrizitätskonstante ist nach Thwing[646]) 25,90.

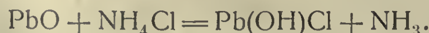
Daß sich gelbes Oxyd beim Erhitzen im allgemeinen nicht merklich oxydiert, wurde schon oben erwähnt. Im direkten Sonnenlichte geht jedoch die hellgelbe Farbe nach längerer Zeit in eine etwas stumpfere über[297]), und Kastner[144]) fand, daß sich die Zusammensetzung bei dauernder, jahrelanger Einwirkung von Licht und Sauerstoff derjenigen der Mennige nähert.

Die Reduktion zu Metall durch Kohle setzt bei ca. 400—500⁰ merklich ein[315, 318]). Auch Wasserstoff[318—322]), Kohlenoxyd[316, 322, 323]), Cyankalium, Natrium, Carbide usw.[324—331]) führen leicht zur Reduktion; ihre Geschwindigkeit hängt naturgemäß von der Vorgeschichte des Oxyds (Oberfläche!) in hohem Maße ab. Die Reduktion mit Wasserstoff wird nach Glaser[737]) bei 211⁰ merklich und führt zum Suboxyd. Über 235⁰ erhält man metallisches Blei. Die Dissoziation des Oxyds in Metall und Sauerstoff ist nach Damm und Krafft[317]) bereits bei 800⁰ so stark, daß im Vakuum des Kathodenlichtes Sauerstoffabgabe erfolgt. Über die Reduktion mit Bleisulfid s. S. 682 ff.

Bleioxyd löst sich dank seiner amphoteren Eigenschaften sowohl in Säuren wie in Basen auf (vgl. beim „Bleihydroxyd" und „Plumbite"). Konzentrierte Salzsäure führt es in Bleichlorid, Schwefelsäure in Sulfat über, warme Kali- und Natronlauge lösen, Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzes PbS, Jodwasserstoff gelbes PbJ_2, Flußsäure löst nicht merklich[335]).

Die wäßrige Lösung des Oxyds greift Glas an[203, 204]) indem sich Verbindungen von Bleioxyd und Kieselsäure bilden.

Beim Vermischen von Bleioxyd mit Chlorammonium wird Ammoniak entwickelt nach



$$PbO + NH_4Cl = Pb(OH)Cl + NH_3.$$

Da PbO, NH_4Cl und Pb(OH)Cl als feste Phasen auftreten, ist das

Gleichgewicht dieses aus 3 Komponenten aufgebauten Systems bei gegebener Temperatur ein vollständiges, und jeder Temperatur entspricht ein bestimmter NH_3-Druck. Dieser beträgt nach Isambert[312]) für

t^0	17,5	24,2	29,7	36,3	42	48,9
mm Hg	296	377	469	599	733	926

Atmosphärendruck wird bei ca. 42° erreicht (Dissoziationstemperatur). Die Angabe von Isambert und neuerdings von Oechsner de Coninck und Arzalier[333]), daß Bleichlorid gebildet wird, ist jedenfalls im Sinne einer Oxychloridbildung zu korrigieren[334]). Beim Kochen von PbO mit NaCl-Lösung entstehen ebenfalls Oxychloride neben Natriumhydroxyd[132]) (vgl. S. 658 f.). Diese Reaktion fand früher als sog. „Scheelescher Ätznatronprozeß" technische Anwendung zur Darstellung von Natronlauge.

Bleioxyd ist in Zuckerlösung, namentlich beim Zusatz von Alkali, erheblich löslich, bildet also mit Zucker eine organische Komplexverbindung. Auf dieser Tatsache basiert ein Verfahren zur Gewinnung des Bleioxyds aus bleioxydhaltigem Arsen[336]).

Zusatz von Bleiglätte zu Gummimischungen übt ganz allgemein, besonders aber bei gewöhnlichen Rohgummisorten einen sehr günstigen Einfluß auf den Vulkanisierungsprozeß aus[145]). Bleiglätte beschleunigt wie einige andere Metalloxyde das Eintrocknen des Leinöls an der Luft und wird daher zur Firnisdarstellung verwandt.

Die Fähigkeit des Bleioxyds, die Esterverseifung zu katalysieren, kann in der Seifenindustrie Verwendung finden[337]).

Bleihydroxyd. Es werden mehrere Hydrate des Bleioxyds beschrieben.

$2PbO \cdot H_2O$ entsteht nach Schaffner[56]) beim Fällen von Bleiacetat mit Kalilauge. Stark lichtbrechende, glänzende, quadratische Kristalle erhielt Lüdeking[338]) beim Stehen einer heiß filtrierten Lösung von Bleiglätte in Kalilauge.

$3PbO \cdot H_2O$ entsteht aus Blei in feuchter, kohlensäurefreier Luft. Nach Payen[339]) mischt man eine gesättigte Lösung von basischem Bleiacetat mit wäßrigem Ammoniak, worauf beim Stehen der Lösung in verschlossenen Flaschen sich glänzende Oktaeder des obigen Hydrats ausscheiden. Mulder[58]) fällte eine Bleisalzlösung mit Alkalilauge und trocknete bei 100°. Pleißner und Auerbach[203]) stellten dasselbe Hydrat durch Mischen von Bleiacetat- und Bariumhydroxydlösung bei Zimmertemperatur dar. Löslichkeit und Leitfähigkeit der gesättigten Lösung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

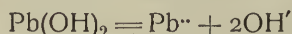
Temp.	mg PbO/l	Millimol Pb/l	Spez. Leitv. $\varkappa \cdot 10^6$	Angegeb. Zusammensetzg. des Bodenkörpers	Autor
19,96°	(20,6)	(0,092)	29,9	91,8% Pb: PbO	Böttger[204])
19,96°	—	—	30,7	88,4% Pb: $5PbO \cdot 3H_2O$	„
18,0°	100	0,4	—	—	Kohlrausch[340])
18,0°	100,5	0,450	27,3	$3PbO \cdot H_2O$	Pleißner und Auerbach[203])

Die eingeklammerten Löslichkeitswerte sind aus der Leitfähigkeit berechnet. Die dabei über die Ionisation des Elektrolyten gemachten Annahmen erwiesen sich beim Vergleich dieser berechneten Löslichkeiten mit den analytisch gefundenen als unzutreffend. Die von Böttger untersuchten Bodenkörper müssen trotz des widersprechenden Analysenbefundes, nach der Leit-

fähigkeit ihrer gesättigten Lösung beurteilt, mit $3PbO \cdot H_2O$ identisch gewesen sein. Dieses Hydrat ist also ungefähr $1\,^1/_2$ mal so löslich als das wasserfreie Oxyd.

$3PbO \cdot H_2O$ ist ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, welches, da es im Wasser etwas löslich ist, feuchtes rotes Lackmuspapier bläut. Bei 130° gibt es sein Wasser mit merklicher Geschwindigkeit ab und verwandelt sich in das Oxyd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist die gesättigte Lösung des Hydrats in bezug auf das Oxyd metastabil. Allerdings ist die Umwandlungsgeschwindigkeit äußerst gering. Pleißner und Auerbach konnten beim Schütteln von Wasser mit Oxyd und Hydrat als Bodenkörper weder bei 18° noch bei 40° eine Umwandlung beobachten. Dagegen verläuft die Umwandlung ins Oxyd rascher bei Einwirkung des Sonnenlichtes und in wenigen Stunden beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Ein Hydrat mit größerem Wassergehalt vermochten Pleißner und Auerbach nicht darzustellen.

Bleihydroxyd ist gleichzeitig eine schwache Base und eine schwache Säure. Nimmt man an, daß in Lösungen des Oxyds und Hydroxyds die Verbindung $Pb(OH)_2$ vorherrscht und ausschließlich nach der Gleichung

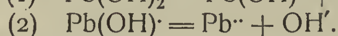


$$Pb(OH)_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

in Ionen zerfällt, so könnte man aus den Leitfähigkeiten der Lösungen den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante dieser Spaltung berechnen. Pleißner und Auerbach zeigten aber, daß die so berechnete Konstante mit wachsender Konzentration der Lösung bedeutend ansteigt. Nach den bei andern Bleisalzen gewonnenen Erfahrungen ist es jedoch wahrscheinlicher, daß die Ionenspaltung in zwei getrennten Stufen erfolgt:



$$(1) \quad Pb(OH)_2 = Pb(OH)^{\cdot} + OH'.$$

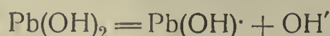


$$(2) \quad Pb(OH)^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + OH'.$$

Macht man die vereinfachende Annahme, daß (2) in den untersuchten Lösungen noch nicht wesentlich in Betracht kommt, so kann man aus den Leitfähigkeiten den Grad von (1) bestimmen, vorausgesetzt, daß die Grenzleitfähigkeit für vollständige Ionisation von (1) bekannt ist. Pleißner und Auerbach machen die Annahme, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des $Pb(OH)^{\cdot}$-Ions zwischen $^1/_2$ und $^1/_1$ derjenigen von $^1/_2\,Pb^{\cdot\cdot}$ liegt und setzen sie schätzungzweise zu 50. Die aus Leitfähigkeitsmessungen an einer größeren Reihe ungesättigter, gesättigter und übersättigter Bleihydroxydlösungen so berechneten und in der nachfolgenden Tabelle (S. 679) zusammengestellten Konstantenwerte von K_1 zeigen größere Konvergenz und lassen vermuten, daß der größte Teil des Bleihydroxyds in der Tat nach (1) zerfällt.

Danach wäre das Bleihydroxyd im wesentlichen eine einsäurige Base mit einer Dissoziationskonstante von ca. $4 \cdot 10^{-5}$, also von der Stärke des Ammoniaks.

Nicht ganz im Einklang hiermit steht eine gelegentliche Einzelmessung von Berl und Austerweil[132]). Sie ermittelten den OH'-Ionen-Gehalt einer 0,262 Millimol/l Bleihydroxyd enthaltenden Lösung nach der Aceton-Methode von Kölichen und folgerten, daß die Ionisation nach



$$Pb(OH)_2 = Pb(OH)^{\cdot} + OH'$$

in dieser Lösung vollkommen sei, während sie nach obiger Tabelle nur ca. 28 Proz. beträgt.

$t = 18^0$

	Bodenkörper	Bleigehalt der Lösung mg Pb/l	Bleigehalt der Lösung Millimol/l	Molekulares Leitvermögen	Zerfall: $Pb^{\cdot\cdot} + 2OH'$ Dissoziations-Grad in Proz.	Zerfall: $Pb^{\cdot\cdot} + 2OH'$ Dissoziations-Konstante $K \cdot 10^{10}$	Zerfall: $Pb(OH)^{\cdot} + OH'$ Dissoziations-Grad in Proz.	Zerfall: $Pb(OH)^{\cdot} + OH'$ Dissoziations-Konstante $K_1 \cdot 10^5$
1.	—	16,0	0,077	64,7	13,7	0,7	28,9	0,91
2.	—	21,4	0,103	64,7	13,7	1,0	28,9	1,21
3.	—	56,1	0,271	63,4	13,5	8,4	28,3	3,03
4.	PbO	64,1	0,310	62,9	13,4	10,7	28,1	3,41
5.	PbO	63,5	0,307	63,5	13,5	10,7	28,3	3,43
6.	—	74,5	0,360	62,5	13,3	14,0	27,9	3,88
7.	—	83,6	0,403	60,7	12,9	16,1	27,1	4,07
8.	$Pb_3O_2(OH)_2$	93,3	0,450	60,5	12,9	20,0	27,0	4,50
9.	—	106,0	0,512	60,3	12,8	25,2	26,9	5,07
10.	—	111,4	0,538	59,1	12,5	25,3	26,4	5,10
11.	—	124,4	0,601	57,6	12,2	29,9	25,7	5,35
12.	—	131,4	0,633	57,6	12,2	33,4	25,7	5,62
					$\Lambda\infty =$ 123 + 348		$\Lambda\infty =$ 50 + 174	

Lösungen 1, 2, 3, 6, 7, 9, 10, 11, 12 sind durch Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser auf metallisches Blei hergestellt und enthalten keinen Bodenkörper. 4. Bodenkörper PbO, durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser auf Blei erhalten. 5. Bodenkörper gefälltes PbO. 8. Bodenkörper gefälltes $Pb_3O_2(OH)_2$.

Die Neutralisationswärmen des Bleioxyds mit verschiedenen Säuren sind nicht geeignet, uns Aufschluß über die Stärke des Hydroxyds als Base zu geben, da in ihnen außer der Bildungswärme von H_2O aus seinen Ionen und der Dissoziationswärme von $Pb(OH)_2$ noch die Lösungs- und Hydratationswärme des PbO enthalten ist.

	Thomsen[341])	Berthelot[342])
PbO, 2HCl, Aq ohne Fällung	15,39 Cal	15,4 Cal
PbO, 2HCl, Aq mit „	22,19 „	—
PbO, 2HBr, Aq ohne „	19,71 „	—
PbO, 2HBr, Aq mit „	25,75 „	—
PbO, 2HJ, Aq „ „	31,82 „	—
PbO, H_2SO_4, Aq „ „	23,38 „	21,4 Cal
PbO, $2HNO_3$, Aq ohne „	17,77 „	15,4 „
PbO, $2HNO_3$, Aq mit „	25,38 „	—

Die sauren Eigenschaften des Hydroxyds kommen durch seine Löslichkeit in Alkalien zum Ausdruck, mit denen es „Plumbite" bildet.

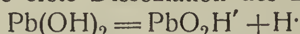
Plumbite. Berl und Austerweil[132]) fanden für die Löslichkeit des Bleioxyds in Natronlauge:

Konzentration des verwendeten NaOH	0,0510	0,1024	0,2035	0,4794
Mol PbO im l gelöst bei 18^0	0,0041	0,0067	0,0123	0,0273
Mol PbO im l gelöst bei 74^0	0,0034	0,0067	0,0180	0,0362
$K_{18^0} = [OH'][PbO_2H']$	13,37	14,22	13,95	13,61

Konzentration des verwendeten NaOH	1,0045	1,9872	4,9705
Mol PbO im l gelöst bei 18^0	0,0560	0,1008	0,2316
Mol PbO im l gelöst bei 74^0	0,0807	0,1430	—
$K_{18^0} = [OH'][PbO_2H']$	12,65	11,54	6,20

K_{1S^0} ist unter der Annahme berechnet, daß die durch NaOH bewirkte Löslichkeitserhöhung des Oxyds auf die Bildung eines Mononatriumplumbits zurückzuführen ist, das in die Ionen Na· und PbO_2H' gespalten ist. Die Konstanz von K_{1S} rechtfertigt diese Annahme für NaOH-Konzentrationen von 0 bis 1 n. Bei höheren Konzentrationen betätigt sich vielleicht das Hydroxyd auch als zweibasische Säure.

Die Konstante für die erste Dissoziation des Bleihydroxyds



$$Pb(OH)_2 = PbO_2H' + H^{\cdot}$$

berechnet sich aus den angeführten Löslichkeitswerten unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstante des Wassers zu $1,1 \cdot 10^{-12}$; Bleihydroxyd ist also eine noch schwächere Säure als das Phenol. Nach den vergleichenden Untersuchungen, die Hantzsch[963]) über die Hydrolyse der Natriumsalze von $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ ausgeführt hat, sinkt die Stärke der Säuren in der Reihenfolge Ge, Sn, Pb.

Weitere Angaben über Löslichkeiten von Bleihydroxyd in Alkalien siehe [59, 343, 344]).

Auch Kalk- und Barytwasser lösen Bleioxyd zu gelben Flüssigkeiten auf. $CaCl_2 \cdot CaO \cdot 2PbO \cdot 4H_2O$ und $SrCl_2 \cdot 2PbO \cdot 5H_2O$ stellte André durch Kochen von Bleioxyd mit konz. Lösung von $CaCl_2$, bzw. $SrCl_2$ dar[351]).

Alkaliplumbite finden als Beizen für Baumwolle Anwendung. Beim Auswaschen mit Wasser dissoziieren sie unter Abgabe des Alkalis und hinterlassen auf der Faser das Oxyd, welches dann Farbstoffe zu fixieren vermag[345]).

Bleihydroxyd vermag mit zahlreichen organischen, hydroxylhaltigen Stoffen zu löslichen Komplexen zusammenzutreten, z. B. mit Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glyzerin, Rohrzucker usw. Daß die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration dieser komplexen Lösungen nur sehr klein ist, hat Kahlenberg[520]) durch Potentialmessungen gezeigt.

Blaues Bleijodid. Amorphes Bleihydroxyd vermag freies Jod zu adsorbieren und bildet dann gelb, braun, blau und violett gefärbte Produkte. Je nach der Darstellung erhält man Gemische dieses gefärbten Hydrats mit kristallisiertem Hydrat, Jodid oder Carbonat, doch ist das Auftreten der Färbung an das Vorhandensein von amorphem Hydrat und freiem Jod gebunden. Bestimmte Verbindungen nach festen Verhältnissen sind die in der älteren Literatur beschriebenen Produkte nicht[346–350]).

Bleisulfid, Schwefelblei, PbS (M.-G. = 239,17), findet sich als Bleiglanz oder Galenit in dunkelgrauen, regulären Kristallen, welche starken Metallglanz besitzen und sich sehr leicht den Würfelflächen parallel spalten lassen. Sie besitzen die Härte 2,5; das spez. Gew. schwankt zwischen 7,51 und 7,76[361]).

Der natürliche Bleiglanz bildet mitunter sehr große Kristalle[360]). Er ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur Bleiverhüttung. Er tritt sehr verbreitet, an manchen Stellen in großen Mengen auf (vgl. den Abschnitt Vorkommen). Auch als vulkanisches Produkt ist Bleiglanz beobachtet worden[353, 354]).

Künstlich entsteht Schwefelblei direkt aus seinen Elementen, wenn man Blei in Schwefeldampf erhitzt[355]), durch Einwirkung von Schwefel auf das Oxyd, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Sulfiden[356]) und gewissen organischen S-Verbindungen auf Bleisalze[357]). Durch Reduktion des Sulfats mit Kohle entsteht amorphes Sulfid[358]). Das amorphe Sulfid läßt sich durch Erhitzen — für Ausschluß des Sauerstoffs muß dabei gesorgt sein — in das kristallisierte überführen. Spring[359]) erhielt durch Zusammenpressen von

pulverförmigem Blei und Schwefel unter einem Druck von 6500 Atm. Bleisulfid von metallischem, graphitartigem Aussehen.

Das durch Schwefelwasserstoffällung aus gelösten Bleisalzen entstehende Sulfid ist mitunter amorph, mitunter kristallinisch. In essigsaurer Lösung erhält man z. B. amorphes Schwefelblei, in stark salpetersaurer Lösung reguläre Kristalle.

Physikalische Eigenschaften. Gefälltes amorphes Bleisulfid ist braunschwarz, künstlich gewonnenes kristallinisches bleigrau. Die Dichte des letzteren ist nach Mourlot[362]) 7,48; die des amorphen wurde im allgemeinen kleiner, nach Clarke[361]) im Mittel zu 7,13 gefunden. Nach Guinchant[363]) liegt der Schmelzpunkt des Sulfids bei 1015^0, nach Friedrich und Leroux[959]) bei 1003^0, nach Cussak[65]) bei 927^0(?). Diese Angaben dürften bei weitem zu niedrig sein, vielleicht infolge partieller Zersetzung des PbS durch Luftsauerstoff beim Erhitzen. Bestimmungen von K. Friedrich ergaben für einen portugiesischen Bleiglanz[364]) (mit ca. 87,1 Proz. Pb und 0,01 Proz. Ag) 1114^0, bei einer späteren Untersuchung[365]) 1120^0; W. Biltz fand an Bleiglanz aus Freiberg den Schmelzpunkt 1120^0 [386]). Den Siedepunkt gibt Guinchant[363]) zu 1085^0(?) an. Im Vakuum sublimiert es bereits oberhalb 600^0 merklich[366]), in einer N-Atmosphäre nach W. Biltz von 950^0 [386]) an, nach Doeltz und Graumann[387]) hingegen schon bei 860^0. Auf der großen Flüchtigkeit des Sulfids beruhen die starken Ansätze von künstlichem Bleiglanz, welche in Bleischachtöfen gefunden werden.

Der elektrische Widerstand des Bleisulfids nimmt, nach Bernfeld[66]), mit wachsender Temperatur ab; Guinchant und v. Aubel konstatierten jedoch das umgekehrte Verhalten (s. u.). Dennoch glaubt auch Bernfeld, dem Bleisulfid metallische Leitfähigkeit zuschreiben zu müssen. Er preßte eine Bleiglanzplatte zwischen Silberelektroden und ließ einen Strom von 1 Amp. 20 Stunden lang hindurchgehen. Die Anode zeigte keine Schwefelsilberbildung, der Bleiglanz war also nicht zerlegt worden. Bernfeld konstatierte ferner, daß ein und dasselbe Bleiglanzstück verschiedene Leitfähigkeiten zeigt, je nach Richtung, Dauer und Stärke des elektrischen Stroms, Beobachtungen, die nicht ohne weiteres mit der Annahme einer metallischen Leitfähigkeit in Einklang zu bringen sind. Die Gründe, die für die metallische Natur der Leitfähigkeit von PbS und analogen Verbindungen sprechen, hat J. Koenigsberger[760]) übersichtlich zusammengestellt.

Die Messungen der Leitfähigkeit von Bleiglanz durch Guinchant[363]) und v. Aubel[367]) ergaben folgende Werte:

Temp.	—25^0	0^0	118^0	670^0	920^0	(Guinchant)
Leitf.	0,379	0,335	0,197	0,0187	0,0077	10^4 rez. Ohm/cm-Würfel.

Temp.	—187,2^0	—74,9^0	20,7^0	81,9^0	(v. Aubel)
Leitfähigkeit	1,52	0,589	0,347	0,278	10^4 rez. Ohm/cm-Würfel

Streintz[152]) stellte fest, daß der Bleiglanz auch nach dem Schmelzen ein sehr guter Leiter der Elektrizität ist, daß dagegen amorphes Sulfid schlecht leitet. Erwärmt und kühlt man den Bleiglanz wieder, so zeigt er, wieder bei Zimmertemperatur gemessen, eine erhöhte Leitfähigkeit.

Bei der Elektrolyse von Natronlauge mit Bleiglanz als Kathode wird der Schwefel des letzteren, dem Faradayschen Gesetz folgend, gelöst[66]).

Die molekulare Bildungswärme des aus wäßriger Lösung gefällten

Sulfids ist für Bildung aus den Elementen nach Thomsen[368]) 20,4 Cal, nach Berthelot[369]) 20,3 Cal.

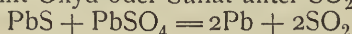
Die spez. Wärme des Bleiglanzes pro 1 g beträgt nach Tilden[370]) zwischen 0 und 100⁰ 0,0466, zwischen 0 und 300⁰ 0,0478. Streintz[152]) fand höhere Werte und beobachtete, daß die spez. Wärme mit der Vorbehandlung erheblich wechselt. Die kleinste spez. Wärme zeigte geschmolzener Bleiglanz (im Mittel 0,0529 für 15—100⁰), eine etwas größere das kristallisierte Material (0,0577). Übereinstimmende Messungsresultate konnten jedoch nur erhalten werden, wenn zwischen den einzelnen Versuchen mehrere Stunden verflossen waren. Es zeigen sich sonst Nachwirkungserscheinungen, die auf eine Umwandlung oberhalb von 100⁰ hindeuten. An stiftförmig gepreßtem Material sind die Nachwirkungserscheinungen besonders ausgeprägt. Vgl. auch die entsprechenden Beobachtungen von Streintz (s. o.) an der elektrischen Leitfähigkeit. Die folgenden mittleren spez. Wärmen (gemessen an pulverisierter Substanz) zeigen zwischen 100 und 110⁰ eine Unstetigkeit, was ebenfalls auf eine Umwandlung deutet:

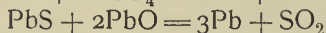
15—100⁰	0,0601	15—146,7⁰	0,0684
15—110⁰	0,0686	15—151,0⁰	0,0681
15—118⁰	0,0673	15—181,5⁰	0,0699

Die Dielektrizitätskonstante ist nach Thwing[646]) 17,92.

Chemische Eigenschaften. Bleisulfid erleidet beim Erhitzen an der Luft Oxydation zu Sulfat und Oxyd (s. Bleigewinnung: Röstreaktion). Die für die Technik so überaus wichtigen Reaktionen des Bleisulfids mit seinen Oxydationsprodukten sind in neuester Zeit von Schenck und Raßbach[384]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden.

Bleisulfid reagiert mit Oxyd oder Sulfat unter SO_2- und Pb-Metallbildung:

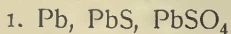

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

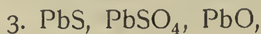

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

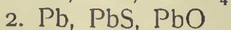
Andrerseits haben Jenkins und Smith[385]) beobachtet, daß metallisches Blei Schwefeldioxyd unter Bildung von Oxyd, Sulfid und Sulfat zu absorbieren vermag. Dies legte die Vermutung nahe, daß die obigen Reaktionen umkehrbar verlaufen können.

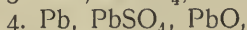
Die zu betrachtenden Systeme lassen sich aus drei unabhängigen Komponenten, z. B. aus Blei, Schwefel und Sauerstoff, aufbauen. Als getrennte Phasen treten PbO, $PbSO_4$, PbS, je nach der Temperatur fest oder flüssig, und gasförmiges SO_2 auf. Bei Anwesenheit dreier fester oder flüssiger und einer gasförmigen Phase muß nach der Phasenregel das Gleichgewicht univariant werden, d. h. bei gegebener Temperatur kann das System nur mit einem bestimmten SO_2-Druck im Gleichgewicht sein. Für jede Kombination dreier fester oder flüssiger Phasen erhalten wir somit im Druck-Temperatur-Diagramm eine Kurve. In den von den Kurven begrenzten Feldern sind nur zwei feste oder flüssige Phasen nebeneinander stabil.

Folgende vier Kombinationen je dreier kondensierter Phasen sind denkbar:

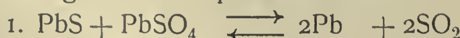

1. Pb, PbS, $PbSO_4$

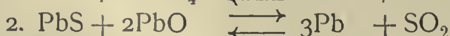

3. PbS, $PbSO_4$, PbO,

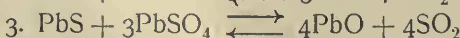

2. Pb, PbS, PbO


4. Pb, $PbSO_4$, PbO,

denen folgende Gleichgewichte entsprechen müßten:


1. $PbS + PbSO_4 \rightleftarrows 2Pb + 2SO_2$


2. $PbS + 2PbO \rightleftarrows 3Pb + SO_2$


3. $PbS + 3PbSO_4 \rightleftarrows 4PbO + 4SO_2$


4. $Pb + PbSO_4 \rightleftarrows 2PbO + SO_2$.

Die Verhältnisse erleiden jedoch durch die Löslichkeit des Sulfats im Oxyd und die des Sulfids im Metall eine gewisse Komplikation.

1. Beim Erhitzen von PbS, $PbSO_4$ und Pb im evakuierten Apparat beginnt bereits bei 550° merkliche Gasentwicklung. Folgende Gleichgewichtsdrucke, deren Einstellung von beiden Seiten aus verfolgt werden konnte, wurden beobachtet:

Temp.	600°	609°	626°	639°	645°	655°	671°
SO_2-Druck	38,8	48,9	82,8	105,4	131,1	155,3	235,6

Temp.	680°	691°	713°	723°
SO_2-Druck	282,3	367,7	589,6	735,0 mm Hg.

Der Atmosphärendruck wird bei ungefähr 725° erreicht. Berechnet man aus dem Temperaturgange des Gleichgewichtsdruckes die Reaktionswärme des Vorgangs nach der van't Hoffschen Formel

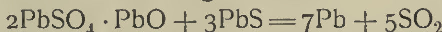
$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{q}{RT^2},$$

so ergibt sich für q

zwischen 723° u. 695°: 39,2 Cal, zwischen 665° u. 639°: 40,4 Cal,
„ 695° u. 665°: 39,7 „ zwischen 639° u. 615°: 34,3 „

in guter Übereinstimmung mit der aus den Bildungswärmen berechneten Wärmetönung von 41,2 Cal; dies ist um so bemerkenswerter, als bei der Berechnung auf die kleine Löslichkeit des Sulfids im Metall keine Rücksicht genommen ist.

2. Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Erhitzen eines Gemenges von PbO mit PbS und Pb. SO_2-Entwicklung beginnt erst zwischen 650° und 660°. Die Einstellung des Drucks erfolgt nur sehr langsam. Bei Versuchen, durch stufenweise Abkühlung eine Umkehrung der Reaktion und eine Annäherung an die Gleichgewichte von der Seite höherer SO_2-Drucke zu erreichen, beobachtet man zwar stets Gasabsorption, doch bleibt die Reaktion bei höheren, innerhalb gewisser Grenzen wechselnden Drucken stehen. Dies beruht darauf, daß bei der SO_2-Absorption Sulfat gebildet wird, das mit dem Oxyd zu basischen Sulfaten (vgl. S. 700 f.) zusammentritt. Es konnte festgestellt werden, daß die Zersetzung des basischen Sulfats $PbSO_4 \cdot PbO$ nach



$$2PbSO_4 \cdot PbO + 3PbS = 7Pb + 5SO_2$$

eine Tensionskurve liefert, die mit den höchsten, bei absteigender Temperatur im PbO-, PbS-, Pb-System beobachteten Drucken zusammenfällt:

Temp.	681°	716°	741°	759°	770°	780°	795°
Druck	16	42	81	130	184	217	306

Temp.	810°	821°	830°
Druck	440	548	710 mm Hg

Für die anderen, oxydreicheren basischen Sulfate ließen sich gut reproduzierbare Drucke nicht ermitteln, doch lagen die beobachteten Tensionen zwischen der Kurve für $PbSO_4 \cdot PbO$ und derjenigen des reinen Oxyds, die beim Erhitzen von Oxyd-Sulfidmischungen zu erhalten war.

Die Kombinationen 3 und 4 liefern keine neuen Gleichgewichte. Durch Bildung von Pb bzw. PbS gelangt man stets zu Gleichgewichtszuständen, die mit den bereits beschriebenen identisch sind.

In dem Diagramm Fig. 3 bezeichnen die Kurven von links nach rechts aufgezählt, die Punkte, in denen 1. Sulfid, Sulfat und Metall, 2. Sulfid, basisches Sulfat, Metall, 3. Sulfid, Oxyd, Metall neben SO_2 beständig sind. Im Felde I werden Metall und alle sauerstoffhaltigen Verbindungen in Sulfid und Sulfat verwandelt, im Felde II führen alle Reaktionen zu Sulfid und basischem Sulfat, im Felde III zu Bleioxyd oder hochbasischen Sulfaten neben Sulfid, im Feld IV endlich ist keine der sauerstoffhaltigen Verbindungen beständig, es entsteht stets sulfidhaltiges Metall unter SO_2-Entwicklung.

Diese Ergebnisse verlieren ihre Gültigkeit bei Temperaturen über 820⁰, der tiefsten eutektischen Temperatur des Oxyd-Sulfatsystems. Oberhalb des Schmelzpunktes der Salze werden die Tensionsbeobachtungen völlig unübersichtlich.

Auch Oxyde anderer Metalle z. B. des Cu, Fe, Mn vermögen mit PbS wie das Bleioxyd in Reaktion zu treten.

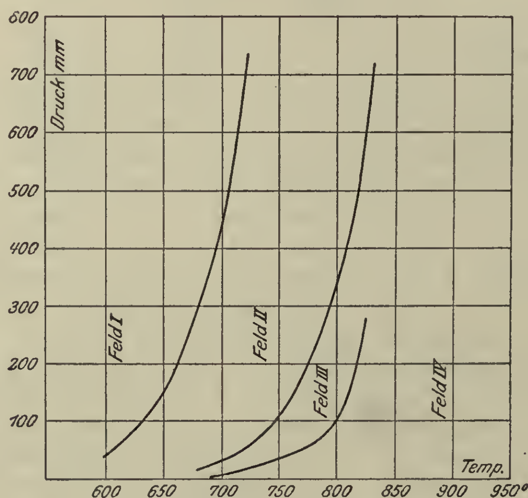
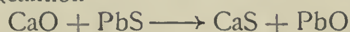


Fig. 3.

In Wasserstoff geglüht, wird Schwefelblei allmählich zu Metall reduziert[371, 372, 373]). Chlor wirkt erst in der Wärme unter Bildung von Bleichlorid und Schwefeldichlorid[374, 375]), während Chlor bei Gegenwart von Wasser Bleisuperoxyd liefert[376]). Ozon bildet Sulfat[377]). Kohlenoxyd reagiert nur schwach unter Bildung von Schwefelkohlenstoff[375]). Konzentrierte Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von Sulfat, Nitrat und Abscheidung von Schwefel; auch verdünnte Salpetersäure löst PbS beim Erwärmen unter Oxydation. Konzentrierte Salzsäure bildet Chlorblei und Schwefelwasserstoff. Zitronensäure entwickelt, jedenfalls infolge ihrer Komplexbildungstendenz gegenüber $Pb^{··}$-Ion, schon in der Kälte H_2S[382]). Frischgefälltes Bleisulfid scheidet aus Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen CuS bzw. Ag_2S ab, da diese noch schwerlöslicher sind[390]).

Wasserdampf wirkt erst bei heller Rotglut auf PbS ein; es entsteht Schwefelwasserstoff und Bleioxyd, das seinerseits mit weiterem Sulfid unter Metallbildung reagiert[378, 379]). Daß Kalk (und ebenso Baryt) das Bleisulfid partiell

zu zersetzen vermag, hat bereits Berthier[378]) beobachtet. Neuerdings zeigte Weiller[380]), daß die Reaktion



$$CaO + PbS \longrightarrow CaS + PbO$$

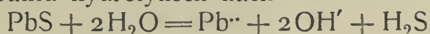
im angedeuteten Sinne verlaufen kann, allerdings wohl nur, wenn man für Entfernung des gebildeten PbO Sorge trägt, da die Wärmetönung, die bei Reaktionen in kondensierten Systemen ein angenähertes Maß der Affinität ist, stark negativ ist, wie sich aus den Bildungswärmen berechnet. Beim Erhitzen eines Gemenges von CaO, PbS und Zuckerkohle (zur Reduktion des PbO) wurde erhebliche CaS-Bildung konstatiert. Bleisulfid und Calciumsulfat setzen sich nach Doeltz[395]) nicht zu Bleisulfat und Calciumsulfid um, wie dies in einer englischen Patentschrift[394]) angegeben wird. Die Reaktion muß vielmehr gerade umgekehrt verlaufen, ebenso wie Bleisulfat und Natriumsulfid schon beim Zusammenreiben im Mörser in Umsetzung treten. Calciumcarbid liefert nach Geelmuyden[381]) mit PbS im elektrischen Ofen Calciumsulfid und metallisches Blei, das verflüchtigt wird.

Über einige bei gewöhnlicher Temperatur beständige Doppelverbindungen des Bleisulfids mit Metallhalogensalzen s. u. Bei hoher Temperatur setzen sich die Halogensalze des Silbers und Quecksilbers (Hg^{II}) mit Bleisulfid zu Bleichlorid und dem betreffenden Metallsulfid um[689]). Ebenso wirken die Dämpfe von Zink- und Calciumchlorid ein.

Ein Gemisch von Bleisulfid und Bleinitrat beginnt bereits bei 40—50° zu brennen.'

Wird PbS in Soda geschmolzen, so tritt unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs Oxydation zu Sulfat ein, das mit weiterem Sulfid Bleimetall liefert[362]).

Die Löslichkeit des Bleisulfids in Wasser ist sehr gering und entzieht sich der direkten Beobachtung. O. Weigel[383]) berechnete die Löslichkeit aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung unter der Annahme, daß sämtliches gelöste Sulfid hydrolytisch nach



$$PbS + 2\,H_2O = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH' + H_2S$$

gespalten sei. Er fand folgende Werte

$t = 18^0$

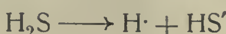
Bleiglanz von Freiberg	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
Bleiglanz, künstlicher	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$ „
Bleiglanz d. Umwandlung von gefälltem PbS gebildet	$1{,}18 \cdot 10^{-6}$ „
PbS gefällt	$3{,}60 \cdot 10^{-6}$ „

In guter Übereinstimmung hiermit fand W. Biltz[924]) auf ultramikroskopischem Wege für gefälltes Bleisulfid $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.

Trotzdem muß man die Richtigkeit dieser Löslichkeitswerte bezweifeln. Denn das Resultat der Weigelschen Berechnung steht mit der über die Hydrolyse des Bleisulfids zugrunde gelegten Annahme in Widerspruch. Berücksichtigt man nämlich, daß nach Fr. Auerbach[925]) die Konstante der ersten Schwefelwasserstoffdissoziation bei 25°

$$k_{H_2S} = \frac{[HS'][H^{\cdot}]}{[H_2S]} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$$

ist, so sieht man, daß der Schwefelwasserstoff bei einer Konzentration von etwa 10^{-6} Mol/l, wie er nach Weigel in PbS-gesättigtem Wasser vorliegen sollte, im wesentlichen nach



$$H_2S \longrightarrow H^{\cdot} + HS'$$

in Ionen gespalten ist. Die Hydrolyse dürfte danach also nicht nach

$$PbS + 2H_2O = Pb^{\cdot\cdot} + 2OH' + H_2S,$$

sondern nach



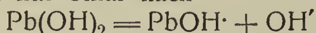
$$PbS + H_2O = Pb^{\cdot\cdot} + OH' + HS'$$

verlaufen. Aber auch mit dieser Annahme führen die Messungen Weigels zu keinem befriedigenden Resultat. Denn berechnet man aus den HS'- und $H^{\cdot}$-Konzentrationen die S''-Konzentration der gesättigten Lösung, indem man nach Knox[926]

$$k_{HS'} = \frac{[H^{\cdot}][S'']}{[HS']} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

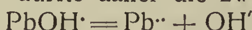
setzt und bildet das Löslichkeitsprodukt des Bleisulfids $[Pb^{\cdot\cdot}][S''] = L$, so ergeben sich für L so hohe Werte, daß z. B. aus einer 1 n $H^{\cdot}$-Ion enthaltenden Bleilösung durch H_2S kein PbS gefällt werden dürfte; man gelangt also durch Kombination der Resultate von Weigel und Knox zu scharfen Widersprüchen mit der Erfahrung.

Der Fehler liegt jedenfalls in der Annahme völliger Ionisation des Bleihydroxyds. Aus den Untersuchungen von Pleißner und Auerbach (vgl. S. 678) geht hervor, daß $Pb(OH)_2$ selbst bei der Konzentration 10^{-4} und darunter im wesentlichen nur binär nach



$$Pb(OH)_2 = PbOH^{\cdot} + OH'$$

gespalten ist und daß auch diese Dissoziation noch unvollkommen verläuft. Bei der Konzentration 10^{-6} dürfte daher die zweite Ionisation



$$PbOH^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + OH'$$

noch nicht sehr weit gehen, und der größte Teil des gelösten Bleis wird als $PbOH^{\cdot}$ in Lösung sein. Endlich ist auch die Bildung von $PbSH^{\cdot}$-Ionen keineswegs auszuschließen. Jedenfalls wird also der wahre Wert von $[Pb^{\cdot\cdot}]$ viel kleiner sein als man ihn nach der Berechnung von Weigel erhält.

Auch einige Potentialmessungen Bernfelds[66] geben keinen Aufschluß über die Löslichkeit des PbS. Bernfeld untersuchte mit Bleisulfid (auf elektrolytischem Wege) überzogene Bleielektroden in NaHS-Lösungen. Um definierte Verhältnisse im Elektrolyten zu erhalten, wurde er mit H_2S gesättigt.

EMK. von Pb | PbS-Elektroden in NaHS + etwas $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Konz. NaHS	$^1/_1$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$
EMK. gegen $^1/_1$ NE.	—0,5669	—0,509	—0,455
$Pb^{\cdot\cdot}$-Konz.	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen sind mit Hilfe des Wertes —0,403 für das Pb-Normal-Potential nach Lewis berechnet. Die Bleipotentiale sind auffallend edel, d. h. sie deuten auf erstaunlich große $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen.

Die mit natürlichen Bleiglanzstücken als Elektroden gemessenen Potentiale waren um ca. 0,02 Volt edler. Danach müßte das künstlich dargestellte Bleisulfid stabiler sein als das natürliche, was mit den sonstigen Erfahrungen kaum im Einklang stehen würde. Doch macht Bernfeld keine Angaben, ob die Bleiglanzstücke bei der Messung mit Pb-Metall verbunden waren oder selbst als Elektroden dienten; im letzteren Falle könnte man über die Bedeutung des gemessenen Potentials nichts aussagen. Aber auch bezüglich der ersterwähnten Messungen an Pb|PbS-Elektroden kann man im Zweifel sein, ob eine Berechnung der $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration aus dem Potential angängig ist, da die metallische Leitung des Sulfids und seine Fähigkeit, sich anodisch zu lösen, Komplikationen bedingen können.

Cl. Immerwahr[769]) konstatierte, daß Pb in PbS-gesättigter NaHS-Lösung ein wechselndes, meist unerwartet edles Potential zeigt. Nur, wenn man den PbS-Niederschlag erst in der Zelle erzeugt, beobachtet man ein Potential, nach welchem das Bleisulfid unter die schwerlöslichsten Bleiverbindungen zu ordnen ist (vgl. S. 639).

Über die Löslichkeit des Bleisulfids lassen sich also noch keine genauen Angaben machen. Jedenfalls gehört es aber zu den relativ leicht löslichen Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe, da seine Fällung in ziemlich stark saurer Lösung ausbleibt und sich z. B. Silber- (und ebenso Kupfersalze) in wäßriger Lösung mit PbS nach



$$2Ag^{\cdot} + PbS = Ag_2S + Pb^{\cdot\cdot}$$

umsetzen.

Bleisulfid vermag manche organische Stoffe, wie Kodein, Koffein, Salicin usw. aus ihren wäßrigen Lösungen in geringem Maße zu adsorbieren[388]).

Bleiglanz und Magnetkies mischen sich in geschmolzenem Zustande vollkommen. Das Erstarrungsdiagramm ihrer Mischungen zeigt nur zwei von den Erstarrungspunkten der Endglieder (1114° u. 1187°) ausgehende Kurvenstücke, die sich in dem eutektischen Punkte, ca. 863° und 70 Proz. Schwefelblei, schneiden (K. Friedrich[364])).

Bleiglanz und Schwefelsilber verhalten sich analog dem vorigen System. Das Eutektikum liegt bei ca. 630° mit ca. 77 Proz. Ag_2S (K. Friedrich[364])).

Bleiglanz und Kupfersulfür, analog den vorigen. Eutektikum bei ca. 540° mit ca. 51 Proz. Cu_2S. Wesentliche Mischkristallbildung findet jedenfalls nicht statt. In der älteren Literatur beschriebene Doppelverbindungen der beiden Komponenten werden also nach diesen Ergebnissen aus den Schmelzen nicht abgeschieden (K. Friedrich[364])).

Das System Bleisulfid—Blei haben Friedrich und Leroux[959]) untersucht. Die Schmelzkurve des Systems bildet eine einzige stetige Linie, die sich vom Schmelzpunkt des Sulfids nach demjenigen des Bleies erstreckt. Das Eutektikum von Blei und Bleisulfid fällt also praktisch mit reinem Blei zusammen. Vgl. auch Rößler[988]).

Bleisulfohaloide. Diese Verbindungen sind nicht sehr beständig. Nach den Beobachtungen von Lenher[41]) scheinen sie nur mit wäßrigen Lösungen im Gleichgewicht zu sein, deren S''/Hal'-Konzentrationsverhältnis innerhalb gewisser Grenzen bleibt, wie dies ja auch die Theorie erfordert. Quantitative Feststellungen über ihre Existenzgrenzen scheinen jedoch noch zu fehlen. Löst man z. B. PbS in konzentrierter HBr und verdünnt mit Wasser, so fällt zunächst gelbes Bromid aus, welches sich bei weiterer Verdünnung in rotes Sulfobromid umwandelt. Verdünnt man weiter und läßt die Lösung stehen, so bildet sich schwarzes Sulfid.

Bleisulfofluorid vermochte Lenher[41]) nicht darzustellen.

Bleisulfochlorid, $PbS \cdot PbCl_2$, dürfte das einzige mit Sicherheit isolierte Sulfochlorid sein. Man erhält es leicht durch Einwirkung von H_2S auf eine Lösung von $PbCl_2$ in HCl als roten Niederschlag[241, 391]). Das in der älteren Literatur als $3PbS \cdot 2PbCl_2$ formulierte Salz ist vermutlich mit dem ersteren identisch[392]). Durch Einwirkung von Thiosulfat auf Bleichloridlösung im Lichte erhielten Hofmann und Wölfl[393]) ein Sulfochlorid, das dem beschriebenen ähnelt, vielleicht jedoch eine Polysulfidverbindung ist.

Bleisulfobromid, $PbS \cdot PbBr_2$, entsteht analog der vorigen Verbindung[41, 391]).

Bleisulfojodid, $PbS \cdot 4PbJ_2$, entsteht durch Einwirkung von H_2S auf eine Lösung von Bleijodid in Jodkalium oder in konz. Jodwasserstoffsäure als ziegelroter Niederschlag[41]).

Bleiwismutsulfochlorid, $PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2BiSCl$, entsteht durch Erhitzen von gleichen Teilen $PbCl_2$ und Bi_2S_3 in einer CO_2-Atmosphäre bis zum ruhigen Fließen der Masse. Stahlgraue, luftbeständige Nadeln, d 6,42, unlöslich in kaltem Wasser; es zersetzt sich partiell mit siedendem Wasser, schmilzt unter Zersetzung bei Dunkelrotglut und entwickelt mit verdünnten Säuren H_2S.

Bleiwismutsulfobromid, $PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2BiSBr$, d = 6,50.

Bleiwismutsulfojodid, $PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot 2BiSJ$, sehr feine mausgraue Nadeln, d = 6,59.

Die gleichen Produkte entstehen in besserer Ausbeute durch Zusammenschmelzen des Wismutsulfochlorids, -bromids, -jodids mit einem Gemisch von Bleisulfid und Wismutsulfid[164]).

Die Darstellung dieser Produkte bietet keinerlei Gewähr dafür, daß in ihnen wirklich chemische Individuen zu erblicken sind.

Polysulfide. Durch Zusatz von Calciumpolysulfid zu einer überschüssigen, auf 0° abgekühlten Bleinitratlösung erhält man einen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Eiswasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung PbS_5 hat, als purpurrotes Pulver, das nur unterhalb 10° beständig und unlöslich in Alkalisulfid ist; durch kalte Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel zersetzt[67]).

Bleichlorid-Bleipolysulfid. Hofmann und Wölfl[393]) erhielten durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine eisgekühlte Mischung einer 1 proz. $PbCl_2$- und 4 proz. Thiosulfatlösung ein rotes Produkt, das etwa der Zusammensetzung $Pb_4S_6Cl_2$ entsprach. Die Verfasser glauben nicht, daß das von ihnen erhaltene Produkt mit einem der früher beschriebenen roten Sulfochloride (s. o.) identisch ist; der hohe Schwefelgehalt veranlaßt sie, es als Polysulfid zu betrachten. Die Darstellungsmethode läßt aber eine gleichzeitige Abscheidung von freiem Schwefel (durch Zersetzung des Thiosulfats) als sehr wohl denkbar erscheinen.

Bleijodidpolysulfid, $3PbS \cdot PbJ_2 \cdot S_2$, kupferrote, dendritisch gereihte Blättchen, scheint eine weit besser definierte Verbindung zu sein. Es wurde von Hofmann und Wölfl[393]) auf mehrfache Weise gewonnen, u. a. indem sie eine 10 proz. Natriumthiosulfatlösung mit Jodblei sättigten und dann so lange wäßriges Jodjodkalium zusetzten, als das sich anfangs ausscheidende Bleijodid beim Umrühren noch gelöst wurde. Auch durch Fällung von Bleijodidlösung mit Ammoniumpolysulfid wurde die Verbindung dargestellt.

Bleiselenid, PbSe (M.-G. = 286,2), findet sich natürlich als Clausthalit, ein dem Bleiglanz ähnliches Mineral, und in trachytischen Gesteinen in Argentinien[278]). Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Blei und Selen im berechneten Verhältnis als graue poröse Masse, sowie durch Fällen von Bleisalzen mit Selenwasserstoff. Kristallisiert ist es zu erhalten durch Zusammenschmelzen von Selen mit überschüssigem Blei und Weglösen des letzteren mit HNO_3[988]), durch Reduktion des Selenats mit Wasserstoff oder Kohle, ferner durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Bleichloriddampf, sowie durch Schmelzen des gefällten Bleiselenids im elektrischen Ofen. Es bildet dann glänzende, große, graublaue

Kristalle von spezifischem Gewicht 8,10 bei 15°, die durch rauchende Salzsäure erst bei längerem Kochen zersetzt werden und leicht in Salpetersäure löslich sind. Wasserdampf zersetzt das Selenid bei Rotglut partiell in Bleioxyd und Selenwasserstoff (Little[993]), Fonzes-Diacon[68]), Margottet[281])).

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt für die amorphe Form 13,0 Cal pro Mol, für die kristallinische 15,8[279]).

Bleiselenid vermag im Schmelzfluß mit einem Überschuß seiner Komponenten nach Pélabon[280]) innerhalb gewisser Grenzen homogene Gemische zu bilden. Nach Pélabons Angaben über die Anfangs- und Enderstarrungspunkte von Blei-Selenmischungen ist das Erstarrungsdiagramm (vgl. Fig. 4) des Systems Pb—Se folgendermaßen festgelegt. Vom Erstarrungspunkt A des reinen Bleis (325°) steigt die Kurve der beginnenden Erstarrung mit wachsendem Se-Gehalt rasch bis zum Erstarrungspunkt B der Verbindung PbSe (27,62 Proz. Se) bei 1065°, nach Friedrich und Leroux[352]) ca. 1100°, an. Das Eutektikum von Pb und PbSe ist also praktisch mit reinem Blei identisch. Längs

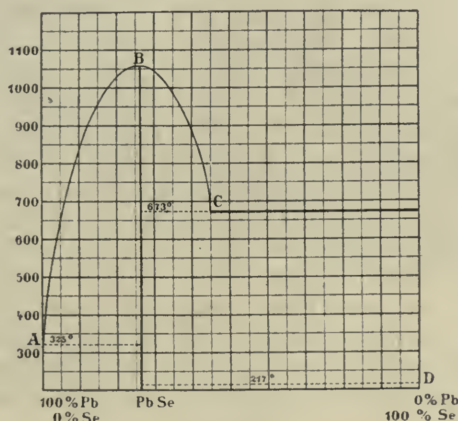


Fig. 4.

AB findet Abscheidung von PbSe statt. Die Enderstarrungspunkte des Intervalls 0—27 Proz. Se liegen sämtlich bei 325°. Mit wachsendem Se-Gehalt sinkt die Kurve der Anfangserstarrungspunkte bis zum Punkte C bei 45 Proz. Se und 673°. Längs BC findet Abscheidung von PbSe, somit Anreicherung von Se statt. Bei C ist die Schmelze für flüssiges Se gesättigt, und dieses tritt praktisch rein als neue flüssige Phase auf. Mischungen mit 45 bis 100 Proz. Se geben also beim Schmelzen bei 673° zwei flüssige Phasen. Durch weitere Temperatursteigerung würden sich die Mischungsgrenzen verschieben, doch liegen hierüber für den vorliegenden Fall keine Untersuchungen vor. Im Punkte C haben wir also einen Punkt invarianten Gleichgewichts: es bestehen nebeneinander festes PbSe, Schmelze von PbSe gesättigt an Se, und flüssiges Se. Die Abkühlungskurven aller Systeme der Bruttozusammensetzung 27—100 Proz. haben demnach bei 673° einen Haltepunkt, der durch Abscheidung von festem PbSe und flüssigem Se aus der gesättigten Schmelze bedingt ist. Erst wenn praktisch reines, flüssiges Se allein übrig bleibt, kann die Temperatur auf den Erstarrungspunkt des letzteren herabsinken.

Bleichlorselenid. Leitet man in eine 30proz. Lösung von Bleiacetat HCl im N-Strome bis zur Bildung von $PbCl_2$-Kristallen und dann einen

stark verdünnten Strom von H_2Se, so entsteht ein weinroter Niederschlag eines Bleichlorselenids, das durch Erhitzen und Kochen mit Wasser in das dunkle Selenid übergeht[68]).

Bleitellurid, PbTe (M.-G. 334,6), kommt als Altait im Altai und in Kalifornien in regulären Kristallen vom spezifischen Gewicht 8,159 vor. Es wird synthetisch durch Zusammenschmelzen der Elemente gebildet[282]). Die Bildungswärme bei der Bildung aus den Elementen ist 11,4 Cal[279]).

Das Erstarrungsdiagramm[282]) des Systems Pb — Te zeigt im Punkte 917° und 38 Proz. Te, d. h. bei der Zusammensetzung der Verbindung PbTe ein Maximum der Errstarrungskurve; das Eutektikum von PbTe und Te liegt bei 400° und 78,5 Proz. Te-Gehalt der Schmelze, während das Eutektikum von PbTe und Pb praktisch mit reinem Pb zusammenfällt, so daß die Enderstarrung der Mischungen mit 0—38 Proz. Te erst beim Bleischmelzpunkt erfolgt. Der Schmelzpunkt des Bleis wird also bereits durch kleine Zusätze von Tellur erhöht.

Bleiazid, stickstoffwasserstoffsaures Blei, $Pb(N_3)_2$ (M.-G. = 291,16), fällt nach Curtius[772]) aus der Lösung des stickstoffwasserstoffsauren Natriums oder Ammoniums auf Zusatz von Bleiacetat aus. Der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die denen des Bleichlorids täuschend ähnlich sehen. Schon bei gelindem Erwärmen tritt sehr heftige Explosion ein. Zur Aufbewahrung hält man es unter Wasser. Dabei färbt es sich im Licht etwas gelb. Es ist in kaltem Wasser praktisch unlöslich, in 1 l siedenden Wassers löst sich ca. $^1/_2$ g. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entweicht Stickstoffwasserstoffsäure, und es scheidet sich eine nicht explosive Bleiverbindung ab; vielleicht handelt es sich nur um eine hydrolytische Reaktion. Mit warmer Essigsäure tritt Stickstoffwasserstoffentwicklung ein. In konzentriertem wäßrigem Ammoniak ist das Bleiazid praktisch unlöslich. Curtius und Rissom[773]) benutzten die Zersetzung des Stickstoffbleis mit Schwefelsäure zur Stickstoffwasserstoffdarstellung.

Über eine in der älteren Literatur zitierte Verbindung von Blei und Stickstoff siehe[774, 775]).

Bleiimid, PbNH (M.-G. = 222,12), erhält man nach Franklin[174]) durch Eintragen von Kaliumamid in eine Lösung von PbJ_2 in flüssigem Ammoniak (vgl. S. 665) als orangeroten Niederschlag. Das trockene Produkt zeigt rotbraune Farbe und ist äußerst explosiv.

Bleijodnitrid-Ammoniakate, nach Franklin ammonbasische Bleijodide. Wenn Kaliumamid auf überschüssige PbJ_2-Lösung in flüssigem Ammoniak einwirkt, erhält man nach Franklin eine weiße Verbindung der Formel $Pb_2NJ \cdot 2NH_3$, die durch Ammoniakverlust in dunkelbraunes $Pb_2NJ \cdot NH_3$ übergeht.

Bleinitrosonitrid-Ammoniak, nach Franklin ammonbasisches Bleinitrat, $Pb_2N(NO) \cdot nNH_3$ (?), fällt nach Franklin[174]) bei der Einwirkung von Kaliumamid auf die Lösung von Bleinitrat in flüssigem Ammoniak als weißes oder schwach gelbes Pulver aus. Es ist sehr explosiv.

Blei und **Phosphor.** Beim Versuche, Hittorfschen kristallisierten Phosphor darzustellen, erhielten Linck und Möller[760]) durch Auflösen eines phosphor- und bleihaltigen Stückes in Salpetersäure einen Rückstand von kleinen, schwarzen, nadelförmigen Kristallen, die nicht aus reinem Phosphor bestanden, sondern auch viel Blei enthielten. Es liegt kein Grund vor, mit den Verfassern das Vorliegen einer definierten Verbindung anzunehmen.

Blei und **Arsen.** Arsen löst sich nach Erstarrungspunktmessungen von Heycock und Neville in Blei einatomig auf[776]. PbAs(?) soll nach Descamps[69] durch Reduktion von Bleiorthoarsenat $Pb_3(AsO_4)_2$ mit Cyankalium entstehen und einen glänzenden Regulus vom spez. Gewicht 9,55 bilden. Außerdem stellte Descamps durch Zusammenschmelzen von Blei und Arsen und mehr oder weniger langes Erhitzen der Schmelze (Sublimation von Arsen!) eine Reihe von Produkten dar, denen er die Formeln Pb_3As_4, Pb_3As_2 usw. zuschreibt. K. Friedrich[974]) zeigte jedoch durch Aufnahme des Erstarrungsdiagramms für das System Pb—As (von 0 bis 34,4 Proz. As), daß für die Bildung der von Descamps angegebenen Verbindungen keinerlei Anzeichen vorliegen. Das Diagramm zeigt nur die zwei Geraden der Anfangserstarrungspunkte, die sich im eutektischen Punkte (ca. 2,5—3 Proz. As, 292°) schneiden und die eutektische Gerade. Eine ganz exakte Aufnahme des Diagramms wird dadurch erschwert, daß sich Blei und Arsen im untersuchten Intervall noch im Schmelzfluß unter Bildung von flüssigem Blei und einer bleihaltigen Arsenphase entmischen.

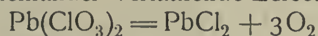
Carbide und **Silicide** des Bleis scheinen nicht zu existieren. Alle Darstellungsversuche sind erfolglos geblieben (Berzelius, Moissan und Siemens[771]). Nach Tamaru[977]) sind Pb und Si sogar im Schmelzfluß nicht einmal merklich mischbar.

Bleichlorit, $Pb(ClO_2)_2$ (M.-G. = 342,02), entsteht bei der Fällung von Bleinitrat mit Kalium- oder Calciumchlorit in neutraler Lösung, mit Bariumchlorit in Gegenwart von freier chloriger Säure[71, 284]). Es bildet schwefelgelbe Kristallschuppen, die beim Erhitzen über 100° explodieren. Gemenge von Bleichlorit und Schwefelblumen explodieren beim Liegen und entzünden sich beim Zusammenreiben.

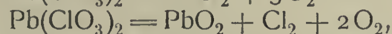
Aus der Mutterlauge des aus Kaliumchlorit- und Bleinitratlösungen dargestellten Salzes scheidet sich nach längerem Stehen ein Doppelsalz von Bleichlorit und Bleichlorid aus, dessen Formel nicht ganz sicher festgestellt, wahrscheinlich aber $3Pb(ClO_2)_2 \cdot 2PbCl_2$ ist[71]).

Bleichlorat, $Pb(ClO_3)_2$ (M.-G. = 374,02). Löst man Bleioxyd in Chlorsäurelösung auf, so vermag nach Lewis[285]) weit mehr Oxyd in Lösung zu gehen als der Bildung des neutralen Salzes entspricht. Beim Kochen einer solchen Lösung scheidet sich ein schwer lösliches, basisches Chlorat ab. Um das neutrale Salz zu gewinnen, versetzt man Bleioxyd mit der berechneten Menge Chlorsäure, dampft ein, löst mit chlorsäurehaltigem Wasser wieder auf und bringt das Salz durch Abkühlung und Alkoholzusatz zum Auskristallisieren.

Es kristallisiert nach Marignac[287]) monoklin, isomorph mit dem Bariumsalz, in weißen glänzenden Blättchen und zeigt süßherben Geschmack. Je nach der Art des Erhitzens zersetzt sich das wasserfreie Salz allmählich oder momentan. Bei der langsamen Zersetzung, bei ca. 190—260°, hat man nach Sodeau[72]) zwei nebeneinander verlaufende Zersetzungsprozesse anzunehmen:

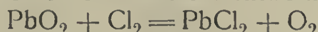


$$Pb(ClO_3)_2 = PbCl_2 + 3O_2$$



$$Pb(ClO_3)_2 = PbO_2 + Cl_2 + 2O_2,$$

von denen der letztere etwa die siebenfache Schnelligkeit des ersteren hat. Läßt man das gebildete Chlor nicht sofort entweichen, so tritt die Reaktion



$$PbO_2 + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$$

in mehr oder weniger großem Umfange ein, und es kann eine große Menge des Chlors wieder absorbiert werden. Der Mechanismus der heftigen Zersetzung, die beim Erhitzen auf 235° plötzlich eintritt, ist wahrscheinlich ähnlich, nur

bedingt die höhere Temperatur Zersetzung des meisten Superoxyds und Bildung von Oxychlorid. Vgl. auch Wächter[286]). Mit oxydierbaren Stoffen gemengt, explodiert Bleichlorat heftig.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 18° 151,3 g Salz, bei 25,3° 254,7 g Salz auf 100 g Wasser. Das spezifische Gewicht der gesättigten Lösungen ist 1,947 bzw. 2,346[285, 923]).

Löslichkeit der Alkalichlorate in 1 n $Pb(ClO_3)_2$-Lösung vom spez. Gewicht 1,164 (19,13 g $Pb(ClO_3)_2$/100 g H_2O) bei 25,3° (Lewis[285])).

Bodenkörper	g Alkalisalz auf 100 g H_2O	Mol Alkalisalz auf 100 g H_2O	Löslichkeit in reinem Wasser	
			g/100 g H_2O	Mol/100 g H_2O
$NaClO_3$	95,1	0,893	105,5	0,991
$KClO_3$	5,94	0,0485	8,7	0,071

Die an Kaliumchlorat und Bleichlorat gesättigte Lösung enthält im ganzen 272 g Salz auf 100 g Wasser. Die Summe der Einzellöslichkeiten ist 263 g, eine wesentliche Löslichkeitserhöhung ist also nicht zu verzeichnen, so daß hieraus keine Anzeichen für Bildung von Doppelsalzen zu entnehmen sind.

Potentialmessungen[285]) an Bleielektroden in Bleichloratlösungen mit und ohne Alkalisalzzusatz ergaben bei 25°:

$Pb(ClO_3)_2$ Mol/l	Alkalisalzzusatz		Potential gegen Normalelektrode
	Salz	Mol/l	
0,01	—	—	— 0,463
0,05	—	—	— 0,450
0,50	—	—	— 0,431
0,01	$NaClO_3$	1,0	— 0,480
0,05	"	0,5	— 0,461
0,01	"	0,1	— 0,473
0,05	$KClO_3$	0,5	— 0,460
0,01	"	0,1	— 0,474
0,005	"	0,05	— 0,479

Alkalisalzzusätze setzen also die Konzentration der Pb-Ionen herab, und zwar in beiden Fällen ungefähr in gleichem Maße.

Bleiperchlorat, $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (M.-G.$_{anh.}$ = 406,02), entsteht beim Auflösen von Bleioxyd oder -carbonat in wäßriger Überchlorsäure und bildet sehr leichtlösliche, weiße Nadeln, die das Kristallwasser sehr festhalten. Durch Kochen mit überschüssigem Bleicarbonat und Wasser entstehen basische Salze, von denen sich die Verbindung $Pb(ClO_4)_2 \cdot PbO \cdot 2H_2O$ gleichzeitig in zwei monoklinen Formen abscheidet[287, 288, 289]).

Bleibromat, $Pb(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ (M.-G.$_{anh.}$ = 462,94), stellte Rammelsberg[294]) durch Einwirkung heißer Bromsäurelösung auf Bleicarbonat her. Es bildet kleine, glänzende, monokline, mit Strontiumbromat isomorphe Kristalle vom Achsenverhältnis

$$a:b:c = 1{,}1621:1:1{,}2092, \quad \sphericalangle ac = 87^\circ 32'$$ [73]),

die das Wasser im Vakuum nicht merklich abgeben, und sich bei 180° unter Bildung von Bleisuperoxyd zersetzen. Das spezifische Gewicht bei 12,5° ist nach Eppler[73]) 5,572.

Die bei 19,94° gesättigte Lösung enthält 13,4 g wasserfreies Salz = 0,0289 Mol/l. Aus ihrer äquivalenten Leitfähigkeit berechnet Böttger[204]) einen Dissoziationsgrad von 72 Proz. und das Löslichkeitsprodukt $[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [BrO_3{}']^2$ zu $3{,}47 \cdot 10^{-5}$.

$3PbO \cdot Pb(BrO_3)_2 \cdot 2H_2O$ erhielt Strömholm[228]) durch Behandeln von Bleihydroxyd mit Ammoniumbromatlösung als schweres weißes Pulver aus mikroskopischen Kristallkörnchen. Beim Erhitzen findet eine ziemlich heftige Reaktion statt, die Masse wird plötzlich dunkel, vielleicht infolge von Superoxydbildung.

Bleijodat, $Pb(JO_3)_2$ (M.-G. = 556,94) (Rammelsberg[291])), fällt aus Bleinitratlösung durch Zusatz eines Alkalijodats oder von Jodsäure als schwerlösliches weißes Pulver aus. Beim Erhitzen entwickelt es Jod und Sauerstoff und hinterläßt ein Gemenge von Bleijodid und Bleioxyd. Mit Salzsäure bildet es Chlor und Chlorjod.

Das Salz ist äußerst schwer löslich. Aus der Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösungen berechnet Kohlrausch[292]) folgende Löslichkeitstabelle:

t =	9,17°	17,1°	18°	25,77°
spez. Leitvermögen	3,58	5,67	5,96	$9{,}14 \times 10^{-6}$
Löslichkeit	4,80	6,21	6,39	$8{,}25 \times 10^{-5}$ g-Äquiv./l.

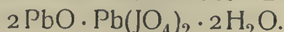
Doch muß bemerkt werden, daß die gesättigte Lösung merkwürdigerweise mit der Zeit einen Abfall des Leitvermögens zeigt, dessen Grund noch nicht aufgeklärt ist. Daraus entspringende Ungenauigkeiten dürften aber nur für die Absolutwerte, nicht für den Temperaturgang der Löslichkeit ins Gewicht fallen (Kohlrausch[147, 292]), Böttger[204])).

$3PbO \cdot Pb(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$ erhielt Strömholm[828]) aus Bleihydroxyd und Natriumjodatlösung oder aus Bleijodat und Natronlauge. Es ist ein schweres weißes Pulver aus mikroskopischen Kristallkörnern.

Bleiperjodate. Rammelsberg vermochte nur das basische Salz $2PbO \cdot Pb(JO_4)_2 \cdot 2H_2O$ darzustellen[57, 74, 293, 294]). Es fällt beim Versetzen von Bleinitratlösung mit Natriumperjodat als feinkristallinisches, weißes Pulver, das sich beim Erwärmen gelblich färbt. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in Salpetersäure. Auf 140° erhitzt, verliert es sein Wasser noch nicht merklich, nimmt aber eine rötlichere Farbe an. Durch weiteres Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Jod, Sauerstoff und Wasser in $5PbO \cdot PbJ_2$. Nach Kimmins[295]) kann man jedoch durch mehrstündiges Erhitzen auf 275° das Anhydrid $2PbO \cdot Pb(JO_4)_2$ erhalten. Dieses entsteht auch nach demselben Autor, wenn man das Hydrat in Salpetersäure löst und die Lösung einengt. Es hat dunkelgelbe Farbe.

Nach Rammelsberg nimmt das basische Salz beim Digerieren mit Überjodsäurelösung keine Säure mehr auf. Nach Kimmins soll man jedoch das neutrale Salz $Pb(JO_4)_2$ als roten Körper erhalten, wenn man die basische Verbindung längere Zeit mit konzentrierter Salpetersäure kocht.

Nach den erwähnten Angaben Rammelsbergs und mehrerer anderer Autoren scheint man aus Blei- und Perjodation in wäßriger Lösung unter recht wechselnden Bedingungen stets zu dem basischen Salz $2PbO \cdot Pb(JO_4)_2 \cdot 2H_2O$ zu gelangen. Zu einem ganz anderen Ergebnis kam Giolitti[140]). Aus schwach essigsaurer Bleiacetatlösung erhielt er durch Dikaliumperjodatzusatz meist ein Salz $PbO \cdot HJO_4$, also ein säurereicheres Produkt, und nur in wenigen Fällen unter nicht ersichtlichen Bedingungen



$$2PbO \cdot Pb(JO_4)_2 \cdot 2H_2O.$$

Beim Erwärmen von $PbO \cdot HJO_4$ auf 130—140° entsteht das Anhydrid $2PbO \cdot J_2O_7$, ein rötliches Pulver. Ein Hydrat $PbO \cdot HJO_4 \cdot H_2O$ soll aus schwach essigsaurer Bleiacetatlösung durch Zusatz von Perjodsäure entstehen.

$2PbO \cdot HJO_4$ wurde durch längeres Kochen von $PbO \cdot HJO_4$ mit Wasser erhalten. Die Darstellungsmethode schließt nicht aus, daß hier ein Gemisch von Hydrolysenprodukten vorlag.

$2PbO \cdot Pb(JO_4)_2 \cdot H_2O$, das 1-Hydrat des Rammelsbergschen Salzes, wurde durch Kochen von $PbO \cdot HJO_4$ in verdünnter HNO_3 mit Bleihydrat gewonnen.

Die Darstellungsmethoden dieser Salze sind zum Teil so wenig durchsichtig, daß man ihre Individualität wohl noch nachzuprüfen hat.

Bleisulfit, $PbSO_3$ (M.-G. = 287,17), bildet sich durch Umsetzung von Bleisalzen mit Alkalisulfiten oder von Bleiacetat mit schwefliger Säure[441, 973]) als schwer löslicher weißer Niederschlag. Suspendiert man PbO_2 in Wasser und leitet SO_2 ein, so erhält man ein Gemisch von Bleisulfit und -sulfat (vgl. S. 746)[733]). Bleisulfit wird leicht oxydiert und durch Säuren zersetzt; in der Hitze bildet es Sulfid und Sulfat, müßte also bei stärkerem Erhitzen nach den auf S. 682 ff. beschriebenen Reaktionen metallisches Blei liefern.

Fell[441]) erhielt durch Auswaschen des Salzes mit Wasser und Behandeln mit Wasserdampf ein basisches Produkt, das als Farbe von großer Deckkraft und Beständigkeit verwendbar sein soll, doch erhielten Seubert und Elten[973]) unter stark wechselnden Bedingungen nur das normale Salz.

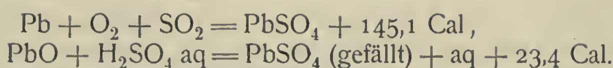
Bleisulfat, $PbSO_4$ (M.-G. 303,17), findet sich als Mineral Anglesit, Bleivitriol, Vitriolbleierz oft in großen Kristallen des rhombischen Systems, isomorph mit Schwerspat und Aragonit[639, 640]). Künstlich erhält man es durch Einwirkung von verdünnter oder konzentrierter (in der Wärme) Schwefelsäure auf Blei, durch Fällen von Bleisalzen mit Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Bleisuperoxyd oder Mennige. Sorgt man für langsame Reaktion, so wird die Kristallbildung befördert[641, 642, 643]). Besonders schöne Kristalle werden in den Bleikammern beobachtet[645]). Im allgemeinen bildet es ein kleinkristallinisches, weißes Pulver. Über die Fällung des Bleisulfats in Gelatinegallerte s. Hausmann[647]).

Die Dichte des natürlichen kristallinischen Produktes wird zu 6,30 bis 6,39 (Mohs), die des künstlichen zu 6,17 (Karsten) angegeben.

Den Schmelzpunkt des Bleisulfats geben Ramsay und Eumorfopoulos[761]) zu 937° an. Schenck und Raßbach[384]) konstatierten jedoch, daß reines Bleisulfat selbst bei Temperaturen über 1000° noch nicht geschmolzen ist. Zwar sintert die Masse, und es ist bei 950° die Andeutung eines Haltepunktes vorhanden, doch findet sich dieser Haltepunkt ohne Erniedrigung und zwar in viel stärkerer Ausprägung auch bei Mischungen von Sulfat und Oxyd (bis zu 40 Proz.), so daß die Bestimmung von Ramsay und Eumorfopoulos wohl an einem zum Teil zersetzten Präparate ausgeführt ist. Der Schmelzpunkt des reinen Sulfats scheint über 1100° zu liegen, dürfte aber nur schwierig zu bestimmen sein, da das Salz bei so hohen Temperaturen bereits Schwefeltrioxyd abspaltet[384, 387]). Nach Boussingault[648]) verliert es bereits bei Rotglut seine gesamte Säure.

Die Dielektrizitätskonstante fand W. Schmidt[762]) für $\lambda = 75$ cm zu 28.

Die Bildungswärme bei der Entstehung aus den Elementen ist nach Thomsen[649]) 216,2 Cal; ferner gelten die thermochemischen Gleichungen:



$$Pb + O_2 + SO_2 = PbSO_4 + 145{,}1 \text{ Cal},$$
$$PbO + H_2SO_4 \text{ aq} = PbSO_4 \text{ (gefällt)} + \text{aq} + 23{,}4 \text{ Cal}.$$

Die Umsetzung des Bleisulfats mit Bleisulfid zu metallischem Blei und schwefliger Säure ist beim Sulfid im einzelnen besprochen. Infolge dieser Reaktion kann im allgemeinen jede andere Reaktion, die das Sulfat partiell in Sulfid überführt, ebenfalls zum metallischen Blei führen. Das Sulfat wird leicht durch Wasserstoff und Kohlenstoff reduziert, schwerer, d. h. bei höherer Temperatur, durch Kohlenoxyd. Die Reaktion mit Ammoniak ist nach Angaben von Rodwell[650]) recht kompliziert; es soll Bleisubsulfid (?), Sulfid, Ammoniumsulfat und freier Stickstoff entstehen. Silicate zerlegen das Sulfat in der Glühhitze völlig unter Bildung von Bleisilicat.

Festes Bleisulfat wird durch Chlorwasserstoffgas in Chlorid umgewandelt (Colson[664])). Der gleichzeitigen Anwesenheit der beiden festen Phasen entspricht ein bestimmter, nur von der Temperatur abhängiger Chlorwasserstoffdruck:

Temp.	0^0	10^0	$14{,}5^0$
HCl-Druck	18,0	28,1	35,4 cm Hg.

Wäßrige Lösung. Bleisulfat ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Seine Löslichkeit ist sowohl direkt auf analytischem Wege bestimmt, als auch aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung berechnet worden. Die folgende Tabelle (nach Pleißner und Auerbach[203])) enthält eine Zusammenstellung der Angaben verschiedener Autoren:

Löslichkeit und Leitvermögen der gesättigten Lösungen von neutralem Bleisulfat in Wasser.

Temp.	1 l Lösung enthält		Spez. Leitvermögen $\varkappa \cdot 10^6$	Autor
	mg $PbSO_4$	Millimol $PbSO_4$		
11^0	43,8	0,144		Fresenius[651])
15^0	31,5	0,104		Rodwell[652])
18^0	(41)	(0,135)	32,4	Kohlrausch[653])
$19{,}95^0$	(42,1)	(0,139)	34,76	Böttger[204])
$24{,}95^0$	(43,8)	(0,144)	40,19	Böttger[204])
0^0	27,5	0,091	16,8	Pleißner und Auerbach[203])
18^0	38,2	0,126	33,9	Pleißner und Auerbach[203])

Die in Klammern gesetzten Löslichkeitsangaben sind aus den Leitfähigkeiten berechnet. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind unter Abzug des Leitvermögens des Wassers angegeben.

Böttger[204]) nahm für seine Löslichkeitsberechnung den Ionisationsgrad des Sulfats zu 82 Proz. an.

Neuerdings berechnet Kohlrausch[917]) nach Leitfähigkeitsmessungen folgende Löslichkeiten:

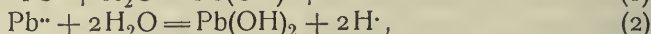
Temp.	$0{,}37^0$	$3{,}48^0$	$16{,}98^0$	$18{,}00^0$	$33{,}23^0$
$\varkappa_t \cdot 10^6$	16,73	19,57	31,82	32,4	48,5
Millimol/l	0,110	0,117	0,134	0,134	0,144

Bei der Berechnung ist die hydrolytische Spaltung nicht berücksichtigt. Die Übereinstimmung mit dem analytischen Befunde ist bei 18^0 gut, bei 0^0 hingegen gibt die Leitfähigkeitsmethode einen höheren Wert.

Umgekehrt kann man natürlich aus der analytisch gefundenen Sättigungskonzentration und der Leitfähigkeit den Ionisationsgrad berechnen. Im vorliegenden Falle tritt jedoch, wie Pleißner und Auerbach ausführen, eine Komplikation ein, da die gesättigte Bleisulfatlösung nicht unerheblich hydrolytisch gespalten ist. Für den Verlauf der Hydrolyse kommen zwei Stufen in Betracht:



$$Pb^{\cdot\cdot} + H_2O = Pb(OH)^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (1)$$



$$Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^{\cdot}, \qquad (2)$$

doch wird (2) in Anbetracht der Dissoziationsverhältnisse des Bleihydroxyds nur in sehr geringem Grade stattfinden und soll im folgenden vernachlässigt werden. Dolezalek[654, 655]) versuchte den Hydrolysengrad einer bei 0^0 gesättigten Lösung von Bleisulfat zu berechnen, indem er die EMK. (ε_1) eines Akkumulators, der eine gesättigte wäßrige Bleisulfatlösung als Elektrolyt enthielt, mit der EMK. (ε_2) eines zweiten Akkumulators mit Schwefelsäure bekannter Konzentration verglich; letztere war, wie die Säure in jedem Bleiakkumulator, ebenfalls mit Bleisulfat gesättigt. Nach der Nernstschen Formel muß

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = RT \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot}]_1 \, [H^{\cdot}]_2{}^2}{[Pb^{\cdot\cdot}]_2 \, [H^{\cdot}]_1{}^2}$$

sein. Sind ε_1 und ε_2 gemessen und ist das Verhältnis der Bleiionenkonzentrationen bekannt, so kann man das Verhältnis $[H.]_1/[H.]_2$ berechnen. Dolezalek kommt in seinen beiden Publikationen bei der Berechnung von $[H^{\cdot}]_1$ zu voneinander abweichenden Resultaten; Pleißner und Auerbach zeigten, daß seine Berechnung nicht ganz einwandfrei ist. Dolazelek fand $\varepsilon_1 = 1{,}26$, $\varepsilon_2 = 1{,}488$ für 0,00046 n H_2SO_4. Pleißner und Auerbach setzen auf Grund ihrer Löslichkeitsbestimmungen von Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure (s. u.) $[Pb^{\cdot\cdot}]_1/[Pb^{\cdot\cdot}]_2$, das Verhältnis der Bleiionenkonz. in der rein wässerigen und der schwefelsauren Lösung $= 5{,}5$, $[H^{\cdot}]_2$, die Wasserstoffionenkonzentration in der 0,00046 n Schwefelsäure nach Leitfähigkeitsmessungen gleich 0,00086, und berechnen so

$$[H^{\cdot}]_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-5},$$

woraus sich unter Berücksichtigung der Gesamtlöslichkeit bei 0^0 ($9{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) ein Hydrolysengrad von 17 Proz. für die erste Stufe der Hydrolyse ergibt.

Für 18^0 ist in Rücksicht auf die größere Ionisation des Wassers eine größere hydrolytische Spaltung zu erwarten. Indem Pleißner und Auerbach die Annahme machen, daß die Dissoziation



$$[Pb^{\cdot\cdot}]\,[OH'] = k\,[PbOH^{\cdot}]$$

sich nicht wesentlich mit der Temperatur verschiebt und daß die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration in der bei 18^0 gesättigten Lösung sich von derjenigen in der bei 0^0 gesättigten wegen des Gegeneinanderwirkens von Löslichkeitserhöhung und Steigerung der Hydrolyse nur wenig unterscheidet, berechnen sie den $H^{\cdot}$-Iongehalt der bei 18^0 gesättigten Lösung ($12{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) zu

$$[H^{\cdot}] = 3{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l},$$

einem Hydrolysengrad von ca. 30 Proz. der Gesamtlöslichkeit entsprechend.

Nunmehr kann man aus der spezifischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung die Konzentrationen aller am Gleichgewicht beteiligten Ionen- und Molekelarten berechnen, vorausgesetzt, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten aller Ionen bekannt sind. Pleißner und Auerbach setzen nach Kohlrausch für 18^0 die molaren Ionenbeweglichkeiten

$$l_{H^{\cdot}} = 318 \qquad l_{SO_4''} = 138 \qquad l_{Pb^{\cdot\cdot}} = 123$$

und schätzungsweise

$$l_{PbOH^{\cdot}} = 50\,.$$

So ergibt sich

$$[PbSO_4] = 2{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{Mol/l}\,,$$

d. h. der undissoziierte Teil des Bleisulfats beträgt ca. 20 Proz. der Gesamtlöslichkeit. Somit erhält man folgendes Konstitutionsbild der bei 18° gesättigten wäßrigen Bleisulfatlösung:

$[PbSO_4] = 0{,}027$ Millimol/l $\quad [Pb(OH)^{\cdot}] = 0{,}037$ Millimol/l
$[SO_4''] = 0{,}099$ " $\quad [H^{\cdot}] = 0{,}037$ "
$[Pb^{\cdot\cdot}] = 0{,}062$ " $\quad L = [Pb^{\cdot\cdot}]\,[SO_4''] = 61 \cdot 10^{-10}$.

Dieses Resultat stützt sich jedoch noch auf eine Reihe recht wenig genauer Werte. Bereits eine nicht sehr erhebliche Änderung der Ionenbeweglichkeitswerte würde z. B. den errechneten Betrag von $[PbSO_4]$ auf 15 Proz. der Gesamtlöslichkeit herabdrücken.

In der Tat schließen Pleißner und Auerbach aus ihren Messungen der Löslichkeit von Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure, daß der Hydrolysengrad geringer, der Ionisationsgrad dagegen größer ist, als auf dem angedeuteten Wege berechnet wurde, wie die folgende Tabelle zeigt.

Beeinflussung der Löslichkeit von Bleisulfat durch verdünnte Schwefelsäure. Temp.: 18°.

Lösungsmittel: verdünnte Schwefelsäure			Berechnet mit ungefähr 30 Proz. Hydrolyse und 20 Proz. undiss. $PbSO_4$ in der rein wäßrigen Lösung				Gefunden Gesamt-Pb	Versuchsweise mit 15 Proz. Hydrolyse und 10 Proz. undiss. $PbSO_4$ berechnetes Gesamt-Pb
Konz. Millimol/l	$\varkappa \cdot 10^6$	SO_4''-Konz. ber. aus $\varkappa$	$[Pb^{\cdot\cdot}]$	$[PbOH^{\cdot}]$	$[PbSO_4]$	Gesamt-Pb		
—	—	—	—	—	—	—	0,126	—
0,05	38,4	0,049	0,057	0,013	0,027	0,097	0,110	0,102
0,10	76,0	0,096	0,044	0,005	0,027	0,076	0,101	0,080
0,25	185,2	0,228	0,024	0,001	0,027	0,052	0,064	0,052
0,50	362,3	0,436	0,014	—	0,027	0,041	0,043	0,040
5,00	3091	2,99	0,002	—	0,027	0,029	0,017	0,016

Die durch H_2SO_4 bewirkte Löslichkeitsdepression läßt sich also mit besserer Annäherung an die Versuchsergebnisse berechnen, wenn man die Annahme macht, daß die gesättigte, rein wäßrige Lösung bei 18° nur zu 15 Proz. hydrolytisch gespalten ist und, wie sich dann berechnet, nur etwa 10 Proz. undissoziiertes Salz enthält. Unter diesen Voraussetzungen wird der Wert des Löslichkeitsprodukts L natürlich größer, es ergibt sich

$$L = [Pb^{\cdot\cdot}]\,[SO_4''] = 106 \cdot 10^{-10}\,.$$

In konzentrierten Säuren steigt die Löslichkeit des Bleisulfats wieder; dies ist jedenfalls auf Komplexbildung bzw. Entstehung von Hydrosulfat zurückzuführen.

Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure.

Spez. Gew. d. Säure	1,540	1,793	1,841
g Säure/100 g Lösung	63,4	85,7	97,0
g Salz/100 g Lösung	0,003	0,011	0,039

Löslichkeit des Bleisulfats in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Spez. Gew. d. Säure	1,05	1,08	1,11	1,14	1,16
g Säure/100 g Lösung	10,6	16,3	22,0	27,5	31,6
g Salz/100 g Lösung	0,14	0,35	0,95	2,11	2,86

Löslichkeit des Bleisulfats in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Spez. Gew. d. Säure	1,08	1,12	1,25	1,42
g Säure/100 g Lösung	11,6	17,5	34,0	60,0
g Salz/100 g Lösung	0,33	0,59	0,78	1,01

(Schultz[656]), Rodwell[657])).

Einige weitere Löslichkeitsangaben für Bleisulfat in Schwefelsäure sind in der folgenden Tabelle (nach Dolezalek[763])) zusammengestellt:

Säuredichte	Proz. H_2SO_4	g $PbSO_4$ im l	Temp.	Beobachter
1,000	0	0,042	11⁰	Fresenius
1,000	0	0,046	18⁰	Kohlrausch u. Rose
1,00	ca. 1	0,027	—	Fresenius
1,22	29	0,012	—	Gladstone u. Hibbert
1,54	64	0,046	—	Kolb
1,79	86	0,197	—	Kolb
1,84	99	0,72	—	Kolb

Die relativ erhebliche Löslichkeit des Sulfats gegenüber den am schwersten löslichen Salzen des Bleis bedingt seine praktisch vollständige Umsetzung z. B. mit Natriumcarbonat und -jodat zu Bleicarbonat bzw. -jodat (Findlay[658])). Mit Chloriden soll Umsetzung zu Bleichlorid stattfinden; dies ist jedoch in Anbetracht der etwa 300mal größeren Löslichkeit des Bleichlorids wenig wahrscheinlich, höchstens könnte bei höheren Chloridkonzentrationen wegen starker Komplexbildung Lösung eintreten. Dagegen führt die Reaktion



$$PbSO_4 + 2J' \rightleftarrows PbJ_2 + SO_4''$$

zu einem meßbaren Gleichgewicht, das von Findlay auf analytischem und elektrometrischem Wege untersucht worden ist. Der Theorie zufolge muß in Lösungen, mit denen festes Bleisulfat und Bleijodid gleichzeitig im Gleichgewicht sind, das Verhältnis $[J']^2 : [SO_4'']$ konstant sein. Findlay schüttelte beide Salze mit Lösungen von Natriumsulfat und Natriumjodid und erhielt bei 25⁰ folgende Gleichgewichtskonzentrationen:

g-Äquivalent/l		$\frac{[NaJ]^2}{[Na_2SO_4]}$	$k = \frac{[J']^2}{[SO_4'']}$
NaJ	Na_2SO_4		
0,1009	0,09202	0,2212	0,2547
0,06869	0,03470	0,2720	0,3046
0,05275	0,01895	0,2935	0,3041
0,04158	0,01127	0,3068	0,3163
0,02288	0,00364	0,2871	0,2914

Die Abweichungen von der Konstanz, die k zeigt, beruhen vielleicht auf der Unsicherheit der der Rechnung zugrunde gelegten Ionisationsgrade der Alkalisalze. Mit Hilfe der Konstante k läßt sich vorherbestimmen, ob bei Zusatz eines löslichen Bleisalzes zu einer gemischten Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat Bleijodid oder -sulfat ausfällt oder beide.

Von analytischer Bedeutung ist die große Löslichkeit des Bleisulfats in Ammonium- und Natriumacetatlösungen.

Löslichkeit des Bleisulfats in Ammoniumacetatlösungen.

Noyes und Whitcomb[659]): t = 25°

g $NH_4C_2H_3O_2$/l	0,0	7,98	15,96	31,92
Millimol $NH_4C_2H_3O_2$/l	0,0	103,5	207,1	414,1
g $PbSO_4$/l	0,041	0,636	1,38	3,02
Millimol $PbSO_4$/l	0,134	2,10	4,55	10,10

Long[79]): t = 100°

g $NH_4C_2H_3O_2$/l	280	320	370	450
g $PbSO_4$/l	71,2	98,8	105,8	111,0

Löslichkeit des Bleisulfats in Natriumacetat.

Dibbits[660]): Temperaturangabe fehlt.

g $NaC_2H_3O_2$/1000 g H_2O	20,5	82	410
g $PbSO_4$/1000 g H_2O	0,54	8,53	112,3

Noyes und Whitcomb[659]) gelangten auf Grund ihrer Löslichkeitsbestimmungen und Überführungsversuche zu der Ansicht, daß die Löslichkeitserhöhung des Bleisulfats durch Acetate nur auf der geringen Ionisation des Bleiacetats beruhe, daß das Blei also in diesen Lösungen wesentlich als undissoziiertes Bleiacetat vorliege. Sie berechnen unter dieser Annahme die Löslichkeit des Bleisulfats in Ammoniumacetatlösungen aus den Konstanten für die elektrolytische Dissoziation des Bleiacetats und des Ammoniumsulfats und finden so Werte, die mit den beobachteten leidlich übereinstimmen. J. J. Fox[661]) zeigte jedoch, daß die Formel von Noyes und Whitcomb für höhere Ammoniumacetatkonzentrationen versagt. Die Sulfatlöslichkeit steigt mit wachsendem Acetatzusatz rascher. Mit 3 n-Acetatlösung tritt als neue Phase Ammoniumbleisulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot PbSO_4$, auf. Es ist daher trotz der Berechnungen von Noyes und Whitcomb nicht unwahrscheinlich, daß in diesen Lösungen komplexe Ionen oder Molekeln, insbesondere Blei und Acetat enthaltende, auftreten. Daß die Stabilität dieser Komplexe nur eine geringe sein kann, geht aus Versuchen von Dibbits[660]) hervor, welcher zeigte, daß die üblichen Fällungsreaktionen des Bleis in den Acetatlösungen nicht ausbleiben.

J. J. Fox[979]) zeigte ferner, daß das Verhalten von Kalium- und Natriumacetatlösungen gegenüber Bleisulfat ein ganz verschiedenes ist. Kaliumacetat wirkt auf Bleisulfat unter Bildung des festen Komplexsalzes $K_2Pb(SO_4)_2$ ein; es geht pro Mol gebildeten Doppelsalzes ein Mol Pb als Bleiacetat in Lösung; SO_4'' ist in der Lösung analytisch nicht nachweisbar. Die folgende Tabelle enthält die Zusammensetzungen der Lösungen, die mit festem $PbSO_4$ und $K_2Pb(SO_4)_2$ bei 25° im Gleichgewicht sind:

100 Teile Lösung enthalten			Mol Salz/1000 Mol H_2O	
$KC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	H_2O	$KC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$
4,33	2,54	93,13	8,53	1,51
9,03	3,55	87,42	18,95	2,25
17,81	5,43	76,76	42,57	3,92
22,07	5,95	71,98	56,27	4,58
26,58	9,83	63,59	76,69	8,57
28,82	11,40	59,78	88,45	10,57
28,93	19,41	51,66	102,80	20,82

Natriumacetat löst hingegen äquivalente Mengen Blei und Sulfat. Die bleisulfatgesättigten Lösungen haben bei 25⁰ folgende Zusammensetzung:

100 Teile Lösung enthalten				Mol Salz/1000 Mol H_2O		
$NaC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	Na_2SO_4	H_2O	$NaC_2H_3O_2$	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	Na_2SO_4
6,69	0,78	0,34	92,19	15,92	0,47	0,47
11,76	2,73	1,26	84,25	30,62	1,80	1,80
16,90	5,70	2,49	74,91	49,49	4,22	4,22
19,92	8,24	3,60	68,24	64,03	6,69	6,69
21,51	10,75	4,68	63,10	74,78	9,41	9,41

Ein Komplexsalz tritt nicht als feste Phase auf. Das verschiedenartige Komplexverhalten von Kalium- und Natriumion gegenüber Bleiion, dem man hier begegnet, steht vielleicht im Zusammenhang mit den analogen Erscheinungen, die beim Nitrat beobachtet wurden (vgl. S. 717 ff.).

Auch viele andere Salzlösungen erhöhen die Löslichkeit des Bleisulfats, z. B. Ammoniumsulfat (vgl. unten das entspr. Doppelsalz), -chlorid, -tartrat, -citrat usw. (siehe bei Dibbits[660]), ferner [662, 663])), ebenfalls infolge Komplexbildung. Die reichliche Löslichkeit in Ammoniumtartrat findet zu analytischen Zwecken Verwendung.

Für das Potential des Bleis in bleisulfatgesättigten Natriumsulfatlösungen liegen einige Messungen von Findlay[658]) vor:

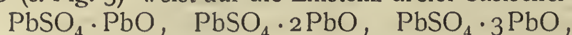
norm. Na_2SO_4	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Potential gegen die 1 n Kal.-Elektr.	—0,585	—0,576 Volt

Als Elektrodenmaterial diente Bleiamalgam. Die verhältnismäßig unedlen Werte der Potentiale erklären sich aus der starken Zurückdrängung der $PbSO_4$-Dissoziation durch das gleichionige Salz, wodurch die Pb-Ionenkonzentration auf einen sehr kleinen Betrag herabgedrückt wird.

Die Löslichkeit des Bleisulfats in Alkohol und Alkoholwassergemengen ist bedeutend kleiner als diejenige in Wasser, wovon in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht wird.

Verwendung. Gemenge von Bleisulfat und Zinkoxyd werden als Farbstoffe verwandt. Ihre Darstellung schließt sich gewöhnlich an die Verhüttung zinkhaltiger Bleierze an. Erwähnt sei nur der Bartlett-Prozeß, durch welchen aus edelmetallführenden Gemengen von Bleiglanz und Blende das Blei und Zink in Gestalt eines Gemenges von Bleisulfat und Zinkoxyd gewonnen wird, während sich die Edelmetalle in einem kupferhaltigen Steine ansammeln[665]).

Basische Bleisulfate. Wasserfreie Verbindungen. Das von Schenck und Raßbach[384]) aufgenommene Schmelzdiagramm des Systems $PbSO_4$ — PbO (s. Fig. 5) weist auf die Existenz dreier basischer Verbindungen,



$$PbSO_4 \cdot PbO, \quad PbSO_4 \cdot 2PbO, \quad PbSO_4 \cdot 3PbO,$$

hin. Den beiden ersteren entsprechen Maxima der Erstarrungskurven bei 966⁰ und bei 951⁰. $PbSO_4 \cdot 3PbO$ ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar; bei 880⁰ zerfällt es in $PbSO_4 \cdot 2PbO$ und eine Schmelze mit 75 Proz. PbO.

Das reine Bleisulfat erleidet im festen Zustande bei 850⁰ eine enantiotrope Umwandlung. Das $^2/_3$-basische Salz hat bei 450⁰ einen Umwandlungspunkt; ob es dabei in eine andere Modifikation übergeht oder zerfällt, ist nicht festgestellt. Die oxydreichen Schmelzen erleiden nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur eine Umwandlung, die mit einer erheblichen Verände-

rung des Volumens verbunden ist. Entfernt man solche Schmelzen nicht bald nach dem Erkalten aus dem Tiegel, so wird dieser mit großer Gewalt auseinander getrieben.

Das $^1/_2$basische Salz, $PbSO_4 \cdot PbO$, ist auch mehrfach auf nassem Wege dargestellt worden. Kühn[666]) und Strömholm[228]) erhielten es durch Behandeln von Bleisulfat mit Ammoniak, Pleißner und Auerbach[203]) durch Schütteln von Bleihydroxyd und Bleisulfat mit Wasser bei 18°. Das Salz ist ein weißes kristallinisches Pulver. $PbSO_4 \cdot PbO$ kommt in der Natur als Lanarkit vor[906, 909, 910]).

Wasserhaltiges basisches Bleisulfat, $^3/_4$basisches Sulfat,

$$PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O = Pb_4(SO_4)O_2(OH)_2$$

wurde von Strömholm[228]) aus Bleihydroxyd und Ammoniumsulfat, und von Pleißner und Auerbach[203]) durch Schütteln von Bleisulfat mit Bleihydroxyd

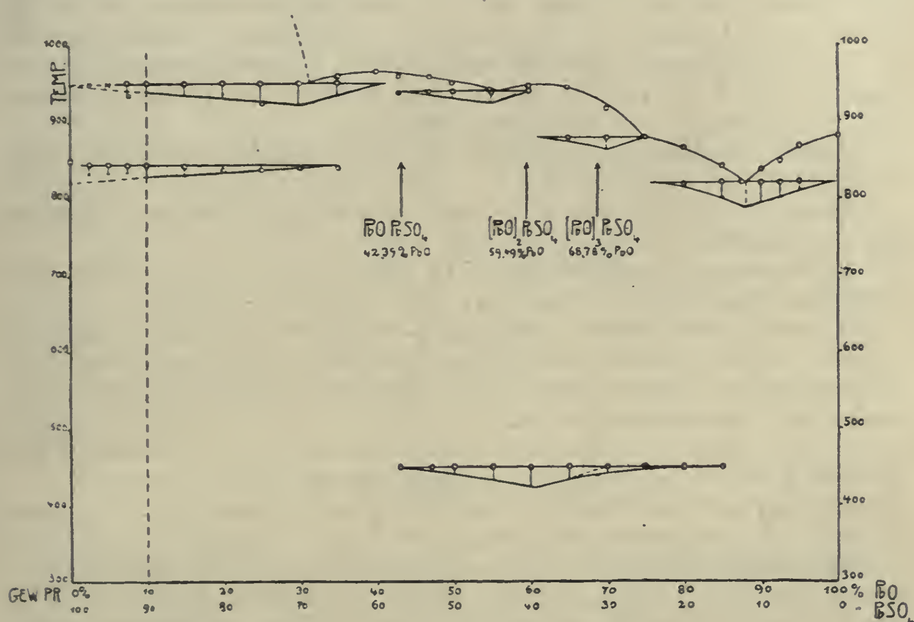


Fig. 5.

und Wasser als weißes Salz erhalten. Wählt man einen Überschuß an Bleihydroxyd, so erhält man zunächst zwei feste Phasen als Bodenkörper, nämlich das Hydroxyd und die $^3/_4$basische Verbindung. Das Gleichgewicht ist dann ein vollständiges und die Zusammensetzung der Lösung festgelegt. Sie enthält nach Pleißner und Auerbach bei 18° 0,48 Millimol Pb l. Erst durch Behandeln mit genügend neuen Wassermengen wird das leichter lösliche Hydroxyd fortgelöst und man erhält reines basisches Salz als Bodenkörper. — Wird dagegen ein Überschuß an Sulfat angewandt, so tritt das $^1/_2$basische Salz $PbSO_4 \cdot PbO$ neben dem $^3/_4$basischen als Bodenkörper auf. Die bei 18° an beiden gesättigte Lösung enthält etwa 0,125 Millimol Pb l.

Die Löslichkeit der verschiedenen Sulfate beträgt nach Pleißner und Auerbach bei 18°:

	1 l Lösung enthält			Spez. Leitvermögen der gesättigten Lösung
	mg Bleisalz	mg Pb	Millimol Pb	
$PbSO_4$	38,2	26,0	0,126	$33{,}9 \cdot 10^{-6}$
$PbO \cdot PbSO_4$ . . .	13,4	10,6	0,050	8,8
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	26,2	22,0	0,106	9,3
PbO	68,7	63,8	0,309	19,5
$3PbO \cdot H_2O$ . . .	100,5	93,3	0,45	27,3

Die Löslichkeitswerte des Oxyds und Hydroxyds sind zum Vergleich in die Tabelle aufgenommen worden.

Einige Löslichkeitswerte, die Sehnal[998]) neuerdings für $PbSO_4$ veröffentlicht, liegen so hoch (z. B. 0,0563 g Pb/l bei 18⁰), daß wahrscheinlich nicht $PbSO_4$, sondern irgend ein Hydrolysenprodukt desselben, vielleicht gar Bleihydroxyd als Bodenkörper bei den Löslichkeitsbestimmungen benutzt wurde. Nach Angabe des Verfassers wurde das angewandte „Bleisulfat" lange mit kochendem Wasser ausgewaschen. Ob die Löslichkeitsverhältnisse der basischen Sulfate bei 100⁰ die Bildung von Hydroxyd beim Auswaschen zulassen, ist allerdings noch nicht zu entscheiden.

Weitere Angaben über basische Bleisulfate siehe bei Frankland[667]) und Barfoed[461]).

Basische Sulfate können zur Darstellung weißer, gut deckender Anstrichfarben dienen[668]).

Bleihydrosulfat, $Pb(HSO_4)_2 \cdot H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung des Sulfats in konzentrierter Schwefelsäure beim Verdünnen aus[669]).

Ammoniumbleisulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot PbSO_4$, bildet kleine, wasserhelle Kristalle. Man erhält es durch Auflösen von $PbSO_4$ in heißer Ammoniumsulfatlösung beim Erkalten oder durch Behandeln von $PbSO_4$ mit mindestens 3 n-Ammoniumacetatlösung[661, 670]).

Andere Doppelverbindungen, insbesondere mit $PbCl_2$, sollen durch Zusammenschmelzen der Komponenten darstellbar sein[671, 672]).

Bleipyrosulfat, PbS_2O_7, soll aus $PbSO_4$ und SO_3 entstehen. In reinem Zustande ist es nicht dargestellt worden[673]).

Bleithiosulfat, PbS_2O_3 (M.-G. = 319,24), fällt als weißer, amorpher oder kristallinischer Niederschlag, wenn eine Bleilösung mit Natriumthiosulfatlösung vermischt wird[396, 397]). Es schwärzt sich beim Erhitzen und bildet Schwefelblei, Bleisulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd. Bei Luftzutritt verbrennt das Salz mit schwacher Flamme und wird deshalb, mit sauerstoffreichen Stoffen vermischt, zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzchen benutzt.

Nach Faktor[64]) zersetzt sich das durch Fällung gewonnene Salz in Berührung mit einer Lösung, die überschüssiges Bleisalz enthält, selbst bei längerem Kochen nicht; führt man die löslichen Bleisalze durch Chlornatrium in Bleichlorid über, so färbt sich der zunächst weiße Niederschlag allmählich dunkler, ohne aber vollständig in PbS überzugehen. Ersetzt man aber das Natriumchlorid durch Ammoniumchlorid, so entsteht in der siedenden Bleisalzlösung durch heiße, konzentrierte Natriumthiosulfatlösung sofort quantitative Fällung von schwarzem PbS; eine zwanglose Erklärung hierfür ist offenbar in der Hydrolyse des NH_4-Salzes zu suchen.

Bleithiosulfat ist in Wasser äußerst wenig löslich, nach Rammelsberg[398]) ca. 0,03 g/100 g H_2O, dagegen leichter in Alkalithiosulfatlösungen, in denen

es sich unter Komplexbildung (vgl. die folgenden Doppelsalze) auflöst. Seine Bildungswärme (aus den Elementen) beträgt nach Fogh[449]) 152 Cal.

$Li_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3$ entsteht aus einer konzentrierten Lithiumthiosulfatlösung mit Bleithiosulfat in geringem Überschuß in der Kälte. Strahlige Kristalle, die energisch Wasser anziehen und sich, besonders im feuchten Zustande, rasch unter Abscheidung von PbS zersetzen (J. Meyer und Eggeling[163])).

$2Na_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3$ entsteht beim Eintragen von Bleiacetatlösung in eine konzentrierte Natriumthiosulfatlösung[176, 397, 398]).

Ein anderes von Jochum[76]) beschriebenes Natriumsalz dürfte, im Sinne späterer Angaben von Fogh[397]), als zufälliges Gemisch der Komponenten anzusehen sein.

$2K_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 2H_2O$ scheidet sich in feinen seideglänzenden Kristallen aus der warm gesättigten Lösung des Bleisalzes in Kaliumthiosulfat beim Erkalten ab. In reinem Wasser löst es sich unter partieller Zersetzung. Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerfällt es in SO_2, S, K_2S, PbS, K_2SO_4 und $PbSO_4$ (Rammelsberg[398])).

$2(NH_4)_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 3H_2O$ bildet leicht lösliche, wasserhelle, rhombische Kristalle (Rammelsberg[398])).

$2Rb_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 2H_2O$, durch Erwärmen von PbS_2O_3 in einer konzentrierten Lösung von $Rb_2S_2O_3$; weiße, verfilzte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich in Wasser allmählich und färbt sich unter Abscheidung von PbS grau[163]).

$Cs_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 2H_2O$ wird durch Eintragen von PbS_2O_3 in eine konzentrierte Lösung von $Cs_2S_2O_3$ unter Erwärmen und Schütteln dargestellt. Schwere, glänzende, weiße, nicht hygroskopische Nädelchen. Die Mutterlauge des Salzes liefert kleine, hygroskopische Kristalle $2Cs_2S_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 3H_2O$, deren Kristallflächen in Regenbogenfarben schillern[163]).

$2CaS_2O_3 \cdot PbS_2O_3 \cdot 4H_2O$ erhielt Rammelsberg[398]) durch Auflösen von PbS_2O_3 in Calciumthiosulfatlösung und Fällen mit Alkohol. Weiße, körnige, durch Wasser teilweise zersetzbare Kristalle.

Bleithiosulfat löst sich auch in der Lösung von Strontiumthiosulfat auf; doch erhält man durch Alkoholzusatz keine Kristallfällung, sondern nur eine sirupdicke Flüssigkeit.

Ein bariumhaltiges Produkt fällt beim Zusatz von Bariumacetat zur Lösung eines der Bleidoppelsalze in kristallinischer Form, ist aber ein Gemenge[398]).

Bleidithionat, $PbS_2O_6 \cdot 4H_2O$ (M.-G.$_{anh.}$ = 367,24), wird durch Auflösen von Bleicarbonat in der wäßrigen Lösung von $H_2S_2O_6$ erhalten[443]). Dagegen entsteht es nicht bei Einwirkung von SO_2 auf in H_2O suspendiertes Bleisuperoxyd, wie J. Meyer[444]), Carpenter[445]) und Marino[765]) in Übereinstimmung mit Gay-Lussac und Walter feststellen konnten; dieses Verhalten des Bleisuperoxyds steht im Gegensatze zu demjenigen des Braunsteins, der dabei Mangandithionat liefert. Bleidithionat bildet große, farblose, luftbeständige, hexagonale[447]), doppelbrechende Kristalle, die mit dem Strontium- und Calciumsalze isomorph sind.

Die Brechungsexponenten des Salzes bestimmten Topsoe und Christiansen[38]):

Linie	ord.	a.-ord. Strahl
F	1,6481	1,6666
D	1,6351	1,6531
C	1,6295	1,6492

Es ist leicht löslich in Wasser; die Lösungswärme ist nach Thomsen —8,6 Cal[446]). Durch SO_2 wird es augenblicklich in Sulfit und freie Dithionsäure zersetzt (Carpenter[445])).

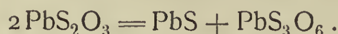
Durch Zusatz von Ammoniak entstehen nach Heeren basische Verbindungen[443]).

Bleidithionat und Strontiumdithionat bilden Mischkristalle. Ihre Löslichkeit in Wasser bei 25^0 ermittelte Fock[764])

Mol-Proz. Bleisalz in der festen Phase	In der Lösung: g PbS_2O_6/l	In der Lösung: g SrS_2O_6/l	Mol-Proz. Pb-Salz in der Lösung	Spezifisches Gewicht der Lösung
0,0	0,0	145,6	0,0	1,1126
0,30	2,97	151,2	1,05	1,1184
3,87	40,82	152,5	15,31	1,1503
9,84	149,2	114,5	46,80	1,2147
19,26	256,1	85,0	62,30	1,2889
23,73	310,3	67,0	75,75	1,3252
32,24	373,7	70,8	78,09	1,3726
49,97	509,5	45,6	88,29	1,4671
100,0	374,3	0,0	100,0	1,6817

Bleitrithionat, PbS_3O_6 (M.-G.$_{\text{anh.}}$ = 399,31), entsteht durch Fällen der wäßrigen Lösung der Trithionsäure mit Bleisalzen; es ist ein weißer, in der Wärme sich infolge von PbS-Bildung schwärzender Niederschlag. In Wasser wenig löslich, wird das Salz von Natriumthiosulfat leicht aufgenommen.

Fogh[448]) erhielt das Salz durch Erhitzen der wäßrigen Lösung von Bleithiosulfat:

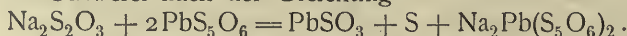


$$2\,PbS_2O_3 = PbS + PbS_3O_6\,.$$

Seine Lösungswärme beträgt bei 10^0 —5,0 Cal. Unter der Annahme, daß die Neutralisationswärme der Trithionsäure derjenigen der Salpetersäure gleich ist, berechnet Fogh die Bildungswärme des Trithionats zu 285 Cal[448]).

Bleitetrathionat, $PbS_4O_6 \cdot 2H_2O$ (M.-G.$_{\text{anh.}}$ = 431,38), entsteht aus Bleithiosulfat und Jod, sowie aus Bleithiosulfat, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, und durch Fällung einer Lösung von Bleiacetat mit konzentrierter Lösung von Tetrathionsäure und Alkohol. Es bildet glänzende Blättchen. Die Lösung zerfällt, auch im Vakuum, in Bleisulfat, Bleithiosulfat und Schwefel[450, 451, 452]).

Bleipentathionat. Durch Behandeln von Bleioxyd mit Pentathionsäure erhielt Wackenroder[454]) nur das Thiosulfat. Dagegen erhielten Lumière und Seyewetz[453]) Lösungen des Pentathionats durch Neutralisation von Pentathionsäure mit Bleioxyd oder durch Umsetzung von Bariumpentathionat mit Bleiacetat. Die Lösung reagiert mit Natriumthiosulfat unter Abscheidung von Sulfit und Schwefel nach der Gleichung



$$Na_2S_2O_3 + 2\,PbS_5O_6 = PbSO_3 + S + Na_2Pb(S_5O_6)_2\,.$$

Die dabei entstehende Doppelsalzlösung eignet sich in der Photographie zur Tonfixierung und bietet einen Ersatz für goldhaltige Bäder[453]); ihre Zersetzlichkeit dürfte jedoch einer allgemeinen Einführung hinderlich sein. Auch die anderen Polythionate des Bleis können dem genannten Zwecke — allerdings mit schlechterem Erfolge — dienen.

Bleipersulfat, $PbS_2O_8 \cdot 3H_2O$ (der Wassergehalt ist nicht ganz sicher), (M.-G.$_{\text{anh.}}$ = 399,24), wurde von Marshall[442]) durch Neutralisation von freier Überschwefelsäure mit Bleicarbonat erhalten. Die Herstellung in saurer Lö-

sung ist erforderlich, um der Abscheidung von Bleisuperoxyd vorzubeugen. Das Salz ist äußerst wasserlöslich; es läßt sich durch Eindunsten im Vakuum (bei Gegenwart von freier Säure) in undeutlichen, zerfließlichen Kristallen erhalten. Beim Zusatz von Alkali zu seiner Lösung fällt zunächst Bleihydroxyd, das sich rasch in Superoxyd umwandelt. Das Salz ist also in der Tat ein $Pb^{\cdot\cdot}$-Salz $= Pb^{II}(S_2O_8)^{II}$; es ist isomer mit Plumbisulfat $Pb^{IV}(SO_4)^{II}{}_2$.

Bleiselenit, $PbSeO_3$ (M.-G. = 334,3), erhält man durch Umsetzung von Bleisalzen mit seleniger Säure oder deren löslichen Salzen[455]) oder durch Oxydation von Selenblei mit Salpetersäure[456]) oder durch Behandeln von PbO mit seleniger Säure mittlerer Konzentration[135]). Es ist ein weißes, wenig wasserlösliches, schweres Pulver. Mit überschüssiger Säure bildet es keine sauren Salze. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben, durchsichtigen Masse, die beim Erkalten wieder weiß wird. In der Weißglühhitze verliert es einen Teil seiner Säure und geht in ein basisches Salz über (Berzelius[455])). Bleiselenit kommt in der Natur vor[457, 458]). Über ein gelbes Bleiselenit-Selenat und dessen weißes Isomeres von der Formel $Pb_2Se_2O_7$ siehe bei Marino[135]).

Bleiselenat, $PbSeO_4$ (M.-G. = 350,3), ist nach Berzelius[455]) ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Kristallinisch wird es durch Auflösen des amorphen Salzes in einer Mischung von geschmolzenem Kalium- und Natriumnitrat erhalten[459]). Beim Schmelzen gibt es Sauerstoff ab[460]); es läßt sich durch Wasserstoff zum Selenid reduzieren[68]). Barfoed vermutet die Existenz eines basischen Selenats, $PbO \cdot PbSeO_4$[461]). Strömholm[228]) erhielt durch Einwirkung von Ammoniumselenatlösung auf Bleihydroxyd eine Verbindung von der Zusammensetzung $3PbO \cdot PbSeO_4 \cdot H_2O$. — Bleiselenat ist neuerdings zur elektrolytischen Darstellung von Selensäurelösungen verwandt worden[462]).

Bleitellurite. Das neutrale Salz, $PbTeO_3$, ist nach Berzelius[455]) weiß und voluminös. Durch Fällung einer Bleiacetatlösung mit Telluriten fällt ein basisches Salz, das merklich wasserlöslich ist.

Bleitellurate. Nach Berzelius existieren außer dem neutralen Salz ein zweifach- und ein vierfach saures, sowie ein basisches Salz, sämtlich weiße, merklich wasserlösliche Stoffe.

Bleinitrite. Die in der älteren Literatur beschriebenen Bleinitrite, insbesondere die basischen Nitrite und die Nitritnitrate, sind überaus zahlreich. Ihre in den meisten Fällen sehr komplizierten Zusammensetzungen und ihre wenig durchsichtigen Darstellungsmethoden legten den Gedanken nahe, daß es sich hier nur um wechselnde Gemische weniger Individuen handle. Den Ausgangspunkt für ihre Darstellung bildete im allgemeinen die Reduktion von Bleinitratlösungen durch metallisches Blei, eine Reaktion, die bereits Proust bekannt war und deren sich später Berzelius[587]), Chevreul[588]), Péligot[589]), Bromeis[590]), N. v. Lorenz[591]) und in neuester Zeit Peters[592]) zur Darstellung von Bleinitriten bedienten. Da einerseits die Einwirkung des Bleis auf die Nitratlösungen je nach Temperatur, Zeitdauer, Mengenverhältnissen usw. sehr verschieden weit verlaufen kann, andrerseits die wirklich existierenden Bleinitrite, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, sehr zersetzliche Stoffe sind, ist es nicht zu verwundern, daß die verschiedenen Autoren in ihren Resultaten nicht übereinstimmten und sehr zahlreiche, verschieden zusammengesetzte Produkte in Händen hatten. So beschreibt z. B. v. Lorenz 15 verschiedene Verbindungen, Peters sogar 28, von denen er allerdings selbst einen großen Teil für Gemische erklärt; die Frage jedoch, welche Individuen in diesen Gemischen vorhanden sind, beantwortet Peters keineswegs in befriedigender

Weise; die von ihm herausgegriffenen Typen besitzen zwar den Vorzug der Einfachheit, doch ist ihre Individualität sonst durch nichts bewiesen.

Diese komplizierten Verhältnisse haben erst in allerjüngster Zeit durch systematische Untersuchungen von Chilesotti[594–598]) einige Aufklärung gefunden. Wir verzichten auf eine vollständige Darstellung der älteren Angaben und verweisen nur auf die zitierten Originalarbeiten und deren Zusammenstellung bei Peters und bei Chilesotti[594]).

Neutrales Bleinitrit, $Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ und $Pb(NO_2)_2$. Die Versuche von Berzelius[587]), Chevreul[588]), Péligot[585]), Nicklès[599]), das neutrale Salz durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Kohlensäure auf Lösungen basischer Salze darzustellen, schlugen sämtlich fehl und führten nur zu basischen Produkten oder Nitritnitraten. Erst Chilesotti[594]) gelang es, das Hydrat des Salzes in festem Zustande zu isolieren. Er stellte die Lösung des Salzes, wie bereits früher v. Lang[593]), durch Umsetzung gesättigter Lösungen von Silbernitrit und Bleichlorid in äquivalenten Mengen dar. Durch Ausfrieren wurden $^5/_6$ des Wassergehaltes der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung entfernt (Einengung bis zum Kryohydrat!), die weitere Einengung erfolgte durch Eindunsten über Schwefelsäure. Dabei trat bereits bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck teilweise Zersetzung unter NO-Entwicklung ein. Im Anfang schieden sich Kristalle eines basischen Salzes, zuletzt, als die Lösung genügend eingeengt war, bernsteingelbe, durchsichtige, prismatische Kristalle ab, deren Zusammensetzung bis auf einen etwas zu kleinen Wassergehalt gut der Formel $Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ entsprach. In einem andern Falle fand die Einengung über Schwefelsäure bei etwas höherer Temperatur statt; die NO-Entwicklung war stärker und es wurde das Anhydrid $Pb(NO_2)_2$, verunreinigt mit Spuren des Nitrats und mit einem kleinen Überschuß an PbO, erhalten. Das Hydrat ist bereits früher von v. Lang, jedoch in unreinem Zustande, auf ähnlichem Wege erhalten worden.

Bleinitrit ist äußerst löslich und zersetzlich. Für die Äquivalentleitfähigkeit in wäßriger Lösung bei 25° fand Chilesotti[594]) folgende Werte:

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	59,4	72,3	85,5	98,9	111,3	122,1	129,7.

Bei höheren Konzentrationen treten während längerer Aufbewahrung im Leitfähigkeitsgefäß merkliche Änderungen der Leitfähigkeit infolge von Zersetzung ein. Die Leitfähigkeit ist für die kleineren Werte von v erheblich niedriger als die entsprechenden Leitfähigkeiten des Chlorids und Nitrats; so ist z. B. für

	$^1/_2 Pb(NO_3)_2$	$^1/_2 PbCl_2$	$^1/_2 Pb(NO_2)_2$
$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$	27,6	42,1	57,4.

Man muß also vermuten, daß das Nitrit bei der höheren Konzentration weniger ionisiert ist als das Chlorid. Dieses Resultat wird durch eine Potentialmessung Chilesottis[595]) bestätigt. Es ist die EMK. der Kette


$$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \; 0{,}10\,n \mid Pb(NO_2)_2 \; 0{,}10\,n \mid Pb^{*)}$$

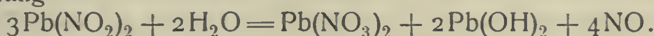
bei 21° 0,0135 Volt; die Elektrode in der Nitritlösung ist Lösungselektrode. Chilesotti setzt nun nach Labendzinski[14]) die Bleiionenkonzentration der 0,1 n-Nitratlösung achtmal so groß als diejenige der 0,01 n-Bleinitratlösung

---

*) Die Konzentrationsangaben beziehen sich vermutlich auf Äquivalent-Normalitäten, da der Konzentrationsberechnung der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen Werte von Labendzinski[14]) zugrunde gelegt werden, die in diesem Konzentrationsmaß angegeben sind.

und nimmt letztere als völlig in Ionen gespalten an. Dann berechnet sich die Pb$^{\cdot\cdot}$-Konzentration der 0,1 n-Bleinitritlösung nach der Nernstschen Formel zu 0,0442 n, wäre also danach kleiner als die der Nitratlösung, aber etwa ebenso groß wie die einer gleich starken Bleichloridlösung. Dieses Resultat, das, wie Chilesotti bemerkt, mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen im Widerspruch steht, beruht jedoch auf einer falschen Voraussetzung. Die 0,01 n-Bleinitratlösung ist, wie Lewis (s. S. 714) gezeigt hat, keineswegs völlig ionisiert, sondern nur zu etwa 60 Proz. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich in der Tat für die Bleinitritlösung eine wesentlich kleinere Pb$^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration als für die entsprechende Chloridlösung.

Bleinitritlösungen zersetzen sich, namentlich in der Wärme, leicht nach der Gleichung



$$3Pb(NO_2)_2 + 2H_2O = Pb(NO_3)_2 + 2Pb(OH)_2 + 4NO.$$

Die Reaktion scheint bei einem meßbaren Gleichgewichtszustande haltzumachen. Bei 100° kam die Reaktion in einer Lösung, die ursprünglich 0,0358 g NO_2' enthielt, nachdem ca. 13 Proz. des Nitrits zersetzt waren, unter einem NO-Druck von ca. 0,2 Atm. zum Stillstand (Chilesotti).

Basische Nitrite. $Pb(OH)_2 \cdot Pb(NO_2)_2$, ohne Kristallwasser und mit 1 H_2O. Das kristallwasserhaltige Salz stellt Chilesotti[596]) dar, indem er eine heiße 30 proz. Lösung des Doppelnitrits $3KNO_2 \cdot 2Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt, bis ein Niederschlag auftritt; dieser hat keine konstante Zusammensetzung. Beim Erkalten scheiden sich perlmutterglänzende, blaßgelbe Kristalle aus; der Kristallwassergehalt schwankt zwischen 1 und $^1/_2$ H_2O. Das Salz zersetzt sich mit Wasser (s. u.); stellt man jedoch eine in der Kälte gesättigte Lösung dar und befreit sie von den festen Hydrolysenprodukten, so kann man das Salz durch Auflösen in dieser Lösung bei höherer Temperatur umkristallisieren. Man erhält entweder wieder das Hydrat zurück oder dunklere gelbe Kristalle des wasserfreien Salzes. Letzteres wird bereits von Bromeis[590]) angegeben, doch muß das von ihm dargestellte Produkt nach den Analysenwerten noch verunreinigt gewesen sein.

Wie erwähnt, zersetzt sich das Salz in Berührung mit Wasser. Chilesotti[597]) konnte auf phasentheoretischem Wege feststellen, daß die Hydrolyse zu dem $^2/_3$ basischen Salze $2PbO \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ führt. Die wäßrige, mit den beiden basischen Salzen im Gleichgewicht stehende Lösung ändert ihre Zusammensetzung sowohl bei 25° wie bei 30° erst, wenn alles Salz in das höher basische Produkt übergeführt ist. Die für die Koexistenz der beiden festen Phasen charakteristische Konzentration der Lösung ist bei

	25°	30°	
ca.	60	75	Millimol NO_2'/l
„	84	105	„ Pb$^{\cdot\cdot}$/l.

Bei weiterer hydrolytischer Zersetzung tritt vermutlich das $^3/_4$ basische Salz $3PbO \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ als neue feste Phase auf. Die charakteristische Übergangskonzentration ist ca. 10 Millimol NO_2'/l bei 30°.

Das Salz $2PbO \cdot Pb(NO_2)_2$ wird auch durch Einwirkung von Bleimetall auf Bleinitratlösungen erhalten. Durch Kochen einer 25 g Nitrat in 1500 ccm H_2O enthaltenden Lösung mit ca. 31 g Blei gewann Chilesotti[596]) ein Gemenge von weißen und pomeranzengelben Kristallen, von denen die ersteren ein basisches Nitrit-Nitrat, letztere nach der Analyse das Salz $2PbO \cdot Pb(NO_2)_2$ waren. Bromeis beschreibt dasselbe Salz als ziegelrot oder grün. Das von

Lorenz als $11 Pb(NO_2)_2 \cdot 20 PbO \cdot Pb(OH)_2$ formulierte Salz ist wohl ebenfalls nichts anderes als $2 PbO \cdot Pb(NO_2)_2$ gewesen.

$3 PbO \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ ist von Chevreul und sämtlichen späteren Autoren (außer von Peters), welche die Einwirkung von Blei auf Bleinitrat untersuchten, durch diese Reaktion dargestellt worden. Nach Chilesotti[595]) ist es erforderlich, eine sehr verdünnte Nitratlösung zu benutzen, da man sonst gleichzeitig basischere Nitrite oder Nitrit-Nitrate erhält. Das Salz bildet lachsrote, feine Nadeln. Bezüglich anderer, nur unsicher festgestellter basischer Verbindungen vgl. die oben zitierte ältere Literatur.

Doppelsalze. Etwas stabiler als das Bleinitrit, aber ebenfalls noch meist ziemlich zersetzlich, sind seine Komplexsalze.

$3 KNO_2 \cdot 2 Pb(NO_2)_2 \cdot x H_2O$ erhält man durch Zusatz von KNO_2 zu einer konzentrierten Bleiacetatlösung (Fischer[602]), Hampe[603]), Chilesotti[595])). Es kristallisiert in monoklinen, pomeranzenfarbenen Kristallen, nach Hampe mit $1\frac{1}{2} H_2O$, nach Chilesotti jedoch wechselnd mit $0-1\frac{1}{2}$. Es ist nach letzterem kaum ganz frei von basischem Salz und von Nitrat zu erhalten.

$2 KNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ soll nach v. Lang[604]) durch Zusatz von überschüssigem KNO_2 zu Bleiacetatlösung gebildet werden. Chilesotti konnte es jedoch sicher nicht in reinem Zustande, vielleicht aber in Mischung mit dem vorigen Salze erhalten.

$CsNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Hellorangefarbige Platten (Jamieson[605])).

Außerdem sind eine Anzahl bleihaltiger Tripelnitrite dargestellt worden. Da jedoch in ihnen das Blei neben einem schwächer elektropositiven Metall vorliegt, kann auf ihre Aufzählung an dieser Stelle verzichtet werden.

Bleinitrit-Nitrate. Bei der Einwirkung von Blei in kleiner Menge auf Bleinitratlösungen bilden sich mannigfache basische Nitrit-Nitrat-Doppelsalze, die, wie bereits Peters[592]) vermutet, sich wohl sämtlich auf einige wenige individuelle Typen zurückführen lassen. Jedenfalls als sichergestellt zu erachten ist die Verbindung $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot 2 Pb(OH)_2 \cdot 2 H_2O$, die von Proust, Berzelius[583]), Péligot[589]), Gerhardt[606]), Bromeis[590]), v. Lorenz[591]), Peters[592]), Chilesotti[595]) dargestellt worden ist. Das Salz läßt sich mit Wasser umkristallisieren. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig wasserlöslich; nach Gerhardt lösen 100 g Wasser bei 23^0 1,3 g Salz. In verdünnter Essigsäure löst sich mehr von dem Salz, und zwar nach Chilesotti ungefähr so viel, wie dem Übergang in Acetat neben Nitrat und Nitrit entspricht. Überführungsversuche deuten darauf hin, daß das Salz in seiner wäßrigen Lösung so gut wie völlig in die Komponenten gespalten ist. Ein komplexes Kation wird jedenfalls nicht gebildet. Auch die Leitfähigkeitsänderung, die Bleinitrit durch wachsende Zusätze von Bleinitrat erfährt, zeigen, daß eine ausgesprochene Komplexbildung nicht stattfindet. Allerdings zeigt die Leitfähigkeitskurve im Punkte $NO_2' : NO_3' = 1 : 1$ einen schwachen Knick, eine anionische Komplexbildung scheint demnach wohl vorzuliegen. Doch sind die Verhältnisse für eine definitive Entscheidung noch nicht genügend geklärt.

Man hat verschiedentlich angenommen, daß in diesen Salzen Verbindungen einer Untersalpetersäure, H_2NO_3, vorliegen:



$$4 PbO \cdot N_2O_5 \cdot N_2O_3 \cdot 3 H_2O = 4 PbNO_3 \cdot 3 H_2O,$$

doch ist auch hierüber noch nichts Entscheidendes zu sagen.

Versuche, ein neutrales Nitrit-Nitrat darzustellen, führten stets nur zu Gemischen der Komponenten (Chilesotti), auch die von Gomès[500]) angegebene Verbindung $3 Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ist nur ein Gemisch. Es scheint

daß die Stabilität des aus Nitrit und Nitrat gebildeten Anions an die Gegenwart von OH'-Ion gebunden ist. Dieses Verhalten wäre bei Annahme eines Hyponitrations gemäß der Gleichung



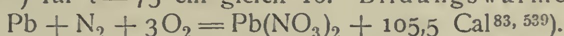
$$2NO_3'' + 2H^{\cdot} \longrightarrow NO_3' + NO_2' + H_2O$$

zu erklären.

Auch Blei-Kaliumnitritnitrate werden beschrieben[604, 607, 607a]).

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, (M.-G. = 331,12), entsteht durch Auflösen von Blei oder von Bleioxyd oder Bleicarbonat in warmer verdünnter Salpetersäure; beim Erkalten scheidet sich dann das Bleinitrat in regelmäßigen Oktaedern oder deren Kombination mit Würfeln und Pentagondodekaedern aus[532, 533]). Auch in monoklinen Kristallen ist das Bleinitrat beobachtet worden[534]). Lösungen von Bleinitrat und Natriumnitrat neigen zu Übersättigungszuständen. Die Temperaturen spontaner Kristallisation ermittelte Isaak[610]). Form und Durchsichtigkeit der Kristalle variieren nach Hauer[535]) mit der Abkühlungsgeschwindigkeit und dem Säuregehalt der Lösung, aus der sie entstehen. Die aus der wäßrigen Lösung erhaltenen Kristalle sind nach Retgers[536]) porzellanartig trübe; enthält die Lösung Salpetersäure, so gewinnt man große, klare, wasserhelle Kristalle. Dies findet vielleicht seine Erklärung in der Beobachtung von Lewis[285]), daß aus Wasser umkristallisiertes Bleinitrat immer etwas basisch ist. Erst durch Kristallisation aus salpetersaurer Lösung läßt sich ein vollständig reines Nitrat erhalten.

Die Dichte des festen Salzes beträgt nach Retgers[537]) bei 24^0 4,531, d^{20}_{20} nach Le Blanc und Rohland[538]) 4,530; ältere Angaben zeigen größere Schwankungen: 4,472 (Joule und Playfair), 4,581 (Filhol), 4,509 (Schröder), 4,235 (Buignet[536])). Der Brechungsindex des Bleinitrats beträgt bei 20^0 1,7820 für Na-Licht, somit die Äquivalentrefraktion 28,57 (n-Formel), bzw. 15,36 (n^2-Formel[538])). Die Dielektrizitätskonstante ist nach W. Schmidt[762]) für t = 75 cm gleich 16. Bildungswärme:



$$Pb + N_2 + 3O_2 = Pb(NO_3)_2 + 105{,}5 \text{ Cal}$$ [83, 539]).

Bleinitrat zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Während ein feuchtes Produkt nach Baekeland[148]) schon bei 100^0 Stickoxyde abgibt, tritt bei ganz reinem Salz erst zwischen 205 und 223^0 schwache Zersetzung ein. Bei 357^0 verläuft die Reaktion bereits lebhafter. Sie führt bei genügend langem und hohem Erhitzen zum Bleioxyd:



$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + O_2 + 4NO_2,$$

verläuft jedoch, wie aus den Beobachtungen Baekelands hervorgeht, in mehreren Stufen, welche wahrscheinlich zu den basischen Salzen $2Pb(NO_3)_2 \cdot PbO$ und $Pb(NO_3)_2 \cdot 2PbO$ führen. Jeder Dissoziationsstufe muß jedenfalls ein bestimmter, mit der Temperatur veränderlicher Dissoziationsdruck entsprechen. Für die Dissoziation des ursprünglichen Nitrats, die also vermutlich nach



$$6Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows 2(2Pb(NO_3)_2 \cdot PbO) + O_2 + 4NO_2$$

verläuft, beobachtete Baekeland folgende Totaldrucke:

Temp.	223	230	250	274	296	357	448^0 C
p	6,2	6,9	11,8	32,6	78,4	514,0	1180,0 mm Hg.

Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf Dissoziation im Vakuum. Durch einen Überschuß eines der gasförmigen Reaktionsprodukte muß die Dissoziation der Theorie zufolge zurückgedrängt werden. Ist p der Gesamtdruck

des Gasgemisches, p_1 der O_2-Druck, p_2 der NO_2-Druck, so muß, wie L. M. Livingstone[149]) für diesen Fall betont hat,

$$\sqrt{p_1} \cdot p_2{}^2 = \text{konst.}$$

sein. Für Dissoziation im Vakuum ist

$$p_1 = {}^1/_5\,p, \qquad p_2 = {}^4/_5\,p,$$

somit die Konstante für 357° gleich $1{,}7 \cdot 10^6$.

Beim Überschuß eines der beiden Gase fand Baekeland bei 357°:

mm Hg Überschuß an O_2	mm Hg Überschuß an NO_2	mm Hg Totaldruck im Gleichgewicht	p_1	p_2	$\sqrt{p_1} \cdot p_2{}^2$
425	—	583	458	132	$3{,}5 \cdot 10^5$
467	—	592	492	100	$2{,}2 \cdot 10^5$
—	630	780	30	750	$3{,}1 \cdot 10^6$
—	640	790	30	760	$3{,}2 \cdot 10^6$

Die Konstanz von $\sqrt{p_1} \cdot p_2{}^2$ ist also bei Überschuß eines der Reaktionsteilnehmer, namentlich bei O_2-Überschuß schlecht erfüllt. Livingstone legt jedoch seiner Berechnung stillschweigend die Voraussetzung zugrunde, daß NO_2 bei 357° noch völlig stabil ist. Dies ist jedoch nicht der Fall. NO_2 ist bei dieser Temperatur nach Dichtemessungen von Richardson (s. Bd. III, 2, S. 134) unter Atmosphärendruck bereits zu 25 Proz. in NO und O_2 gespalten. Aber selbst wenn man dies berücksichtigt, wird die Konstanz des obigen Produktes nicht besser. Livingstone glaubt, daß bei großem O_2-Überschuß ein anderer Bodenkörper gebildet wird.

Das basische Nitrat $Pb(NO_3)_2 \cdot 2PbO$ wird erst bei Rotglut ins Oxyd zersetzt.

Der Schmelzpunkt des Nitrats ist — wohl infolge seiner Zersetzlichkeit — nicht bekannt. Dagegen liegen einige z. T. recht unzulängliche Angaben über die Erstarrung von Gemischen des Bleinitrats mit Alkalinitraten vor. Nach Maumené[540]) schmilzt ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Bleinitrat und Natriumnitrat zu einer durchscheinenden Flüssigkeit und zeigt bei der Abkühlung einen Haltepunkt bei 282°; eine Schmelze gleicher Gewichtsteile von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Bleinitrat wird bei 295° fest (?). Das ternäre Eutektikum derselben drei Salze erstarrt nach Guthrie[86]) bei 186° und hat die Zusammensetzung 38,02 Proz. KNO_3, 18,6 Proz. $NaNO_3$ und 43,34 Proz. $Pb(NO_3)_2$. Derselbe Autor gibt die Temperatur der eutektischen Erstarrung für das System $Pb(NO_3)_2 - NaNO_3$ zu 268° (42,84 Proz. Bleinitrat), für $Pb(NO_3)_2 - KNO_3$ zu 207° (46,86 Proz. Bleinitrat) an. Durch Spuren von Wasser wird der Schmelzpunkt dieses Eutektikums etwas erniedrigt, was Guthrie[541]) mit Recht dahin interpretiert, daß die Salze hier als Lösungsmittel, das Wasser dagegen als gelöster Stoff fungieren.

Greinacher[567]) machte die merkwürdige Beobachtung, daß Bleinitrat, — in einem Dewargefäß isoliert — stets eine um einige $^1/_{100}$ Grade niedrigere Temperatur als seine Umgebung hat; eine Erklärung hierfür ist noch nicht gegeben. Vielleicht ist der Wärmeverbrauch durch langsame spontane Zersetzung bedingt.

Wäßrige Lösung. Bleinitrat ist in Wasser leicht löslich. Für seine Löslichkeit liegen folgende Daten vor:

t^0	g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g Wasser (Kremers[542])	g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g Lösung (Michel und Kraft[543])	t^0	g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g Wasser (Kremers)	g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g Lösung (Michel und Kraft)
0	38,8	27,33	40	75,0	41,9
10	48,3	31,6	50	85,0	45,0
17	54,0	34,2	60	95,0	47,8
17*)	52,76*)	—	80	115,0	52,7
20	56,5	35,2	100	138,8	57,1
23	60,6	36,9			
30	66,0	38,8			

*) Euler.

Bestimmungen von Mulder[544]) ergaben sicher zu niedrige Werte.

Für die bei 25,3^0 gesättigte Lösung macht W. K. Lewis[285]) folgende Angaben:

Spez. Gew. $d_{25,3}^{25,3} = 1,458$, 59,60 g Salz/100 g H_2O 1,646 Mol/l.

Durch Salpetersäurezusatz wird die Löslichkeit stark herabgesetzt:

$t = 25^0$						
Mol HNO_3/l	0	2,02	4,64	8,77	14,35	
g $Pb(NO_3)_2$/l	536	178	61,0	14,0	0,536	
Mol $Pb(NO_3)_2$/l	1,63	0,536	0,187	0,042	0,0017	(Cumming[939])).

Über die Löslichkeit des Bleinitrats in Lösungen der Alkalinitrate siehe bei Noyes[545]) (nach Kopp) und S. 717 ff.

Bleinitrat löst sich, wie die meisten Salze, in Wasser unter Volumverminderung auf, das Volumen von 100 g einer p-proz. Lösung ist kleiner als die Summe von p g Salz und (100—p) g Wasser. Für 20^0 ermittelte Gilbault[546]) folgende Werte von

$$s = \frac{1}{p}\left(V_{p\,g\,Salz} + V_{(100-p)\,g\,Wasser} - V_{100\,g\,Lösung}\right)$$

p	4	10	16	36
s	+0,0280	0,0263	0,0244	0,0198.

Durch Extrapolation auf p = 0 ergibt sich die molekulare Anfangskontraktion zu +0,029.

Für die Dichte wäßriger Nitratlösungen liegen folgende Angaben vor:

Proz. $Pb(NO_3)_2$	5	10	15	20	25	30	35	
d_4^{15}	1,045	1,095	1,147	1,204	1,268	1,336	—	Long[511])
$d_{17,5}^{17,5}$	1,04	1,092	1,144	1,200	1,263	1,333	1,409	Gerlach[512]).

Proz.	2	4	6	8	10	12	14	
$d_{17,5}^{17,5}$	1,016	1,033	1,050	1,068	1,087	1,106	1,126	Schiff[513]).
Proz.	16	18	20	24	28	32	36	
$d_{17,5}^{17,5}$	1,146	1,168	1,190	1,237	1,288	1,342	1,400	

Proz.	9,99	18,46	25,77	32,33	37,12	
$d_{19,5}^{19,5}$	1,0933	1,1854	1,2772	1,3712	1,4490	Kremers[514]).

Siehe weiter unten auch Wagner[515]). Ferner Kohlrausch[566]), Traube[567]).

Umfangreiche Messungen über die thermische Ausdehnung wäßriger Bleinitratlösungen hat de Lannoy[547]) ausgeführt. Stellt man die Volumina als quadratische Temperaturfunktionen

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2)$$

dar, so ergeben sich nach seinen Messungen für a und b folgende Werte:

Mol/l	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^6$
7,952	9,63 ($t > 40^0$) 2,0 ($t < 40^0$)	3,49 ($t > 40^0$) 5,15 ($t < 40^0$)
2,979	14,1 ($t > 40^0$) 10,3 ($t < 40^0$)	3,28 ($t > 40^0$) 4,1 ($t < 40^0$)
1,875	17,5 ($t > 40^0$) 12,7 ($t < 40^0$)	3,1 ($t > 40^0$) 1,3 ($t < 40^0$)
0,991	24,38 ($t \lesseqgtr 40^0$)	2,67

Danach berechnet sich folgende Tabelle für die Volumänderung:

$$\Delta v = (v_t - 1) \cdot 10^5.$$

%	20^0	40^0	60^0	80^0
4	246	902	1836	3012
10	364	1065	2026	3230
15	427	1174	2172	3380
25	581	1410	2445	3660

Über die Kompressibilität siehe Gilbault[546]). Den Koeffizienten der inneren Reibung bestimmte Wagner[545]) bei 25^0:

Mol/l	1	1/2	1/4	1/8
η	1,1010	1,0418	1,0174	1,0066
Spez. Gew.	1,1380	1,0699	1,0351	1,0175.

Einheit von η ist die innere Reibung des Wassers bei der Versuchstemperatur.

Den Diffusionskoeffizienten k des Bleinitrats in Lösungen von 1 Mol Salz in n Mol H_2O bestimmte Scheffer[548]) bei 12^0:

n	136	514	(Zeiteinheit: Tag).
k	0,66	0,71	

Die Lösungswärme bei der Auflösung eines Mols in 400 Mol Wasser beträgt nach Thomsen[549]) —7,6 Cal, bei der Auflösung in 930—1860 Mol Wasser nach Berthelot[550]) —8,2 Cal. Wird eine Lösung, die 1 Mol Salz auf 40 Mol Wasser enthält, durch Zusatz von n Mol Wasser verdünnt, so treten bei 18^0 folgende Wärmetönungen auf:

n	60	160	360	
Cal	—1,23	—1,98	—2,50	(Thomsen[551])).

Weitere Angaben über Verdünnungswärmen s. bei Bindel[552]).

Die Dampfdruckerniedrigungen wäßriger Lösungen des Bleinitrats bei 100^0 betragen nach G. Tammann[517]):

Mol/1000 g H_2O	0,5	1	2	3
Δ	12,3	23,5	45,0	63,0 mm Hg.

Die Siedetemperaturen verschieden konzentrierter Lösungen betragen nach Gerlach[578]):

g Salz 100 g H_2O	11	26	44	65	87	111	137
t⁰	100,5	101,0	101,5	102,0	102,5	103,0	103,5

103,5⁰ ist vielleicht — allerdings nicht sicher — der Siedepunkt der gesättigten Lösung (Tripelpunkt).

Smits[995]) fand folgende Siedepunktserhöhungen:

Mol $Pb(NO_3)_2$/l	Δ	Mol. Sp.-Erh.	i
0,0474	0,070⁰	1,476⁰	2,84
0,0869	0,090⁰	1,035⁰	1,99
0,4174	0,418⁰	1,001⁰	1,93
0,8793	0,824⁰	0,937⁰	1,80

Die Gefrierpunktserniedrigungen verschieden konzentrierter Bleinitratlösungen sind in der folgenden Tabelle nach Messungen von Hausrath[553]), v. Ende[206]), Le Blanc und Noyes[554]) zusammengestellt:

g Salz/100 g H_2O*)	Millimol/1000 g H_2O*)	Δ	i	Autor
0,01198	0,362	0,00199⁰	2,98	Hausrath[553])
0,03985	1,204	0,00638⁰	2,87	Hausrath[553])
0,09285	2,805	0,01449⁰	2,79	Hausrath[553])
0,1844	5,570	0,02770⁰	2,68	Hausrath[553])
0,5749	17,37	0,0815⁰	2,54	Hausrath[553])
0,7628	24,0	0,114⁰	2,59	v. Ende[206])
1,276	40,0	0,175⁰	2,43	v. Ende[206])
2,555	80,0	0,325⁰	2,28	v. Ende[206])
16,60	501,5	1,500⁰	1,52	Le Blanc u. Noyes[554])

*) Die Konzentrationsangaben von v. Ende beziehen sich nicht auf g, sondern auf ccm Lösungsmittel.

Die Werte des van't Hoffschen Faktors i deuten darauf hin, daß mindestens in den verdünnten Lösungen recht weitgehende ternäre Ionisation eintritt. Weitere Angaben über Gefrierpunkte von Bleinitratlösungen siehe bei de Coppet[555]), Rüdorff[556]), Guthrie[557]). — Die kryohydratische Temperatur liegt bei —2,7⁰, die Konzentration der mit Eis und Salz gesättigten Lösung ist 35,2 g Salz/100 g H_2O (de Coppet[558])).

Die Äquivalentleitfähigkeit beträgt bei 25⁰ für die Verdünnungen v Liter:

v	16	32	64	128	256	512	1024	
Λ	91,93	101,2	109,5	116,1	122,2	125,9	127,1	(Franke[559]))
Λ			105	115	123	130	136	(Rosenheim u. V. J. Meyer[560])).

Die Messungen von Rosenheim und Meyer weichen bei den äußersten Verdünnungen erheblich von denen Frankes ab. Weitere Messungen siehe bei Fernau[207]) und Conrad[929]).

Nach G. Jäger[522]) ist für 23⁰:

v	20	40	80	160
Λ	85	89	95	100.

Für 18⁰ fanden Kohlrausch und Grüneisen[949]):

v	1	2	5	10	20	50	100
Λ	42,0	53,2	67,4	77,3	86,4	97,0	103,5

v	200	500	1000	2000	5000	10000
Λ	108,7	113,5	116,1	118,1	119,9	120,7.

Nach Long[950]):

% $Pb(NO_3)_2$	Äq./l	d_4^{18}	$10^4 \varkappa_{18}$	Λ	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
5	0,316	1,0449	191	60,4	0,0238
10	0,661	1,0937	322	48,7	0,0251
12	1,039	1,1467	429	41,4	0,0251
20	1,455	1,2043	521	35,8	0,0250
25	1,916	1,2678	600	31,3	0,0252
30	2,422	1,3358	668	27,6	0,0257

Jones und Jacobsen[978]) fanden folgende Werte des Molekularleitvermögens:

l/Mol $Pb(NO_3)_2$	0°	10°	25°	35°
2	46,30	63,55	92,68	113,0
8	71,12	97,32	139,8	169,5
16	84,43	103,3	161,5	195,6
32	93,85	128,3	181,5	218,8
118	115,1	153,1	214,0	256,7
512	129,1	171,9	238,3	287,1
1024	133,6	178,1	247,4	297,5
2048	135,1	178,7	247,2	299,0

Die Temperaturkoeffizienten α und β des Leitvermögens für 18° betragen nach Kohlrausch[951]) 0,0224 und 0,000078.

Aus den Leitfähigkeitswerten kann man mit Sicherheit erkennen, daß wäßrige Bleinitratlösungen bei 25° noch nicht merklich hydrolytisch gespalten sind, da die Leitfähigkeitsmessungen sonst zu bedeutend abweichenden Werten führen müßten und schlecht konvergieren würden. (Die abweichenden Ergebnisse von Rosenheim und Meyer für v = 512 und 1024 sind vielleicht auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen.) Bei höherer Temperatur gelangt jedoch der Betrag der hydrolytischen Spaltung ins Bereich der Meßbarkeit. So fanden Walker und Aston[562]) mit Hilfe der Inversionsmethode für 60° 0,15 Proz., Long[563]) für 85° 0,1 Proz. Hydrolyse in der $^1/_2$ n-Lösung.

Für die Ionisation wäßriger Bleinitratlösungen ist nach sonstigen Erfahrungen ein zweistufiger Verlauf als ganz sicher anzusehen:

(1) $Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb(NO_3)^{\cdot} + NO_3'$ und (2) $Pb(NO_3)^{\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot} + NO_3'$,
und zwar wird (1) in weit stärkerem Maße eintreten als (2).

Von diesem Standpunkt aus hat Lewis[285]) die Ionisation des Bleinitrats verfolgt. Er ermittelte das Potential des Bleis in verschieden konzentrierten Bleinitratlösungen und berechnete nach einer von ihm angegebenen Methode[227]) aus der Änderung des Potentials mit wachsender Verdünnung die Absolutwerte der $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen. Es ergab sich, daß selbst die 0,01 n-Lösung des Salzes bei 25,3° nur zu 54 Proz. nach (2) gespalten ist, also 0,0054 n an $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen ist.

Potentiale des Bleis in Bleinitratlösungen gegen 1 n Kalomel-N.-E. bei 25,3° (unter Ausschaltung der Flüssigkeitspotentiale).

Mol $Pb(NO_3)_2$/l	1	0,4	0,25	0,05	0,01
π	0,439	0,443	0,445	0,455	0,469.
Konz. Pb-Ionen	0,0503	0,0408	0,0354	0,0168	0,0054
Proz. Dissoziation	5	10	14	34	54.

Nach Cl. Immerwahr[769]) ist das Bleipotential in 0,5 n $Pb(NO_3)_2$ 0,443 Volt. Die Pb¨-Konzentration dieser Lösung ist danach 0,054, wenn man der Berechnung das Potential des Pb in $PbCl_2$-gesättigtem H_2O und die Ionisationsverteilung der letzteren Lösung nach v. Ende zugrunde legt. Nach Cl. Immerwahr ist also die 0,5 n-Lösung zu 11 Proz. in Pb¨-Ionen gespalten, während Lewis für die 0,4 n-Lösung 10 Proz. berechnet. Bedenkt man, daß die Lewisschen Angaben sich nicht auf die von Endeschen Ergebnisse stützen, so muß man in dieser Übereinstimmung eine vorzügliche Bestätigung der obigen Ionisationsgrade erblicken.

Daß die Ionisation des Bleinitrats in der 0,01 n-Lösung noch sehr unvollständig sein muß, geht auch aus folgenden beiden Messungen von Lewis hervor:

Pb | 0,01 n $Pb(NO_3)_2$ gegen 1 n N.-E. $\pi = 0,469$,
Pb | 0,01 n $Pb(ClO_3)_2$ gegen 1 n N.-E. $\pi = 0,463$.

Selbst wenn man die Dissoziation des Chlorats in 0,01 n-Lösung als vollständig annimmt, kann die des Nitrats nur 63 Proz. betragen.

Um über die Gleichgewichtskonstanten der beiden Stufen der Dissoziation (1) und (2) Aufschluß zu erhalten, machte Lewis neben den obigen Potentialmessungen an reinen Bleinitratlösungen auch solche an natriumnitrathaltigen ($NaNO_3$ hatte sich als nicht komplexbildender gleichioniger Zusatz erwiesen) zur experimentellen Grundlage seiner theoretischen Erörterungen. Diese ergaben, daß zwar (2), sicher aber nicht (1) dem Massenwirkungsgesetz folgt. Für den Zusammenhang zwischen dem Potential π und der Gesamtkonzentration η findet er eine wesentlich empirische Beziehung:

$$(0,77\,\eta^2 + 0,14\,\eta) = \frac{(0,14 + 0,77\,\eta)(0,0121\,x - x^3) + 0,44\,x^3}{(0,11 - x)^2},$$

wo x eine der wahren Pb¨-Ionenkonzentration proportionale Größe ist und sich aus dem Potential nach

$$\pi = 0,408 - 0,0295 \log x$$

berechnet.

Die Frage nach dem Ionisationszustande der Bleinitratlösungen ist bereits früher von Fernau[207]), Conrad[929]) und Labendzinski[928]) auf Grund von Potentialmessungen diskutiert worden. Die Messung von Blei-Bleinitratkonzentrationsketten (mit Überführung) führte sie übereinstimmend zu dem Resultat, daß die Ionisation der $^1/_{10}$ n-Lösung noch recht unvollkommen ist.

Konzentrationen		Potentialdifferenz	Autor
1 äq.-n	$^1/_{10}$ äq.-n	0,0262 Volt	Conrad
„	„	0,030 „	Labendzinski
$^1/_{10}$ äq.-n	$^1/_{100}$ äq.-n	0,0395 „	Fernau
„	„	0,0350 „	Conrad
„	„	0,040 „	Labendzinski
$^1/_{100}$ äq.-n	$^1/_{1000}$ äq.-n	0,1095(?) „	Fernau
„	„	0,0434 „	Conrad

Die Messungen von Conrad und von Fernau wurden mit Bleiamalgamelektroden ausgeführt. Berücksichtigt man, daß bei völliger Ionisation für das Konzentrationsverhältnis 1 : 10 die Potentialdifferenz in diesen Ketten etwa 45 Millivolt betragen müßte, so ergeben sich z. B. aus den Labendzinskischen Messungen folgende Ionenkonzentrationen, wenn die Konzentration der 0,01 äq.-n-Lösung gleich 1 gesetzt wird:

1 äq.-n	0,1 äq.-n	0,01 äq.-n
35	8	1.

Die Zersetzungsspannung der 1 n-Lösung beträgt bei gewöhnlicher Temperatur nach Le Blanc 1,52 Volt[564]); s. ferner Jahn[565]).

Von den chemischen Eigenschaften der wäßrigen Bleinitratlösungen ist die Einwirkung auf metallisches Blei am bekanntesten; das Metall wird von kochenden Lösungen anfangs langsam, dann schneller unter Bildung von Nitriten aufgelöst. Nach Lewis[285]) tritt diese Einwirkung bereits bei 25° langsam, aber merklich ein. Näheres s. beim Nitrit S. 707 ff.

Nichtwäßrige Lösungen. Die Löslichkeit des Bleinitrats in wäßrigem Alkohol vom spez. Gew. 0,9282 beträgt nach Gerardin[578]) bei

t°	4	8	22	40	50
g Salz/100 g Lösungsmittel	4,96	5,82	8,77	12,8	14,9.

In 100 g absolutem Methylalkohol 0,04 g } bei 20,5° (Lobry de Bruyn[580])).
„ 100 g „ Äthylalkohol 1,37 „ }

Nach Siedepunktsbestimmungen von Werner und Schmuilow[581]) besitzt Bleinitrat in Pyridin gelöst ein scheinbares Molekulargewicht von ca. 350 (norm. 330,4), ist also nur wenig assoziiert. Über Komplexverbindungen des Bleinitrats mit Pyridin s. S. 719).

Bleinitrat löst sich in flüssigem Ammoniak leicht zu einer milchigen Flüssigkeit auf, die durch Zusatz von etwas Ammoniumsalz klar wird. Auf Zusatz wachsender Mengen von Kaliumamid erhält man einen erst weißen, dann gelben, schließlich orangefarbenen Niederschlag, der sich in einem Überschuß des Kaliumamids — vielleicht unter Bildung von Bleiimidkalium oder Bleiamidkalium — auflöst. Die Zusammensetzung der Verbindung, die explosiv und in Ammoniak sehr löslich ist, konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden (Franklin[582])).

Beim Auflösen von Bleinitrat in Äthylamin bildet sich ein unlöslicher Niederschlag (Shinn[235a])).

Basische Nitrate des Bleis sind auf mannigfache Weise dargestellt worden, so u. a. durch Kochen oder Behandeln von Bleinitratlösung mit Blei[87]), Bleioxyd[88]), Bleiweiß[89]), mit Ammoniak[90]), Kalilauge[91]), Zinkoxyd[92]), Cadmiumoxyd[93]), sowie durch Lösen von Bleioxyd in Ammoniumnitrat[94]) und Cadmiumnitrat[93]). — Sämtliche Methoden laufen natürlich im Prinzip auf zwei Wege heraus, auf den Zusatz von OH′-Ion zu Bleinitratlösungen oder von NO_3' zu Bleihydroxyd. Im folgenden schließen wir die durch Einwirkung von Bleimetall auf Bleinitrat gewonnenen Nitritnitrate aus (s. S. 708). Gut definiert scheinen namentlich die Verbindungen $5PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $2PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ und $PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$ zu sein. Sie werden von mehreren Autoren beschrieben und konnten namentlich von Strömholm[228]) sowohl durch Einwirkung von Bleihydroxyd auf KNO_3-Lösung wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Bleinitrat gewonnen werden. Genaue Angaben über die Existenzbedingungen fehlen.

$5PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$, schwere, weiße mikrokristallinische Körner[91, 95, 568, 569]), Strömholm[228]). Es verliert in der Hitze sein Wasser und wird gelb, beim Erkalten wird es wieder weiß.

$2PbO \cdot Pb(NO_3)_2$ wird mit 15, 4 und $^1/_2 H_2O$ angegeben[95, 228, 570, 571, 572, 573, 576, 592]). Die Existenz eines 15-Hydrats ist bestritten worden[568]). Durch

CO_2 wird das Salz in das $^1/_2$basische oder in das neutrale übergeführt. Ein ähnliches Verhältnis von Base zu Säure (ca. 3:1) liegt in dem Salz $7PbO \cdot 3Pb(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ vor[575]). Die Analysenwerte einiger älterer Autoren für das vorige Salz fügen sich gut dieser Formel, doch bestreitet Smolka[574]) die Identität beider Verbindungen. Wakemann und Wells[576]) geben nicht 5, sondern $4H_2O$ an.

$PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O = Pb(NO_3)(OH)$, glänzende, wenig wasserlösliche Nadeln, die durch Kohlensäure in das neutrale Salz übergeführt werden. Das Salz wird in oktaedrischen und in triklinen Formen beobachtet[89, 91, 92, 93, 228, 568, 569, 576, 584, 585, 592]). Mailhe gibt monokline Nadeln mit $1H_2O$ mehr, $PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, an[150]).

Andere basische Verbindungen mit 4 und 3PbO auf $1Pb(NO_3)_2$, deren Individualität bestritten worden ist, erwähnen Calvert[572]), Gerhardt[573]), Athanasesko[568]).

Löslichkeits-Kurven von $Pb(NO_3)_2$-KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$-$NaNO_3$.

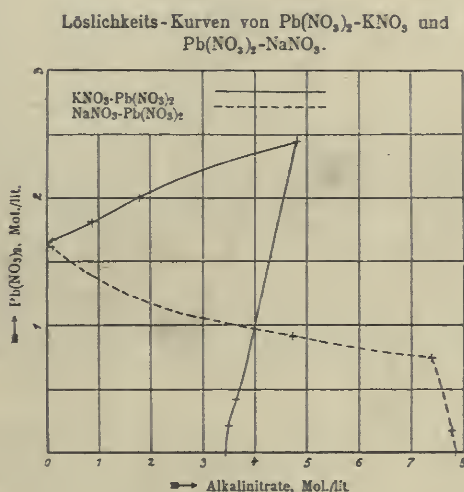


Fig. 6.

Komplexbildung des Bleinitrats. Sehr merkwürdige Komplexbildungsverhältnisse sind neuerdings im Verhalten des Bleinitrats gegenüber den Alkalinitraten ermittelt worden. Bereits Noyes[608]) konstatierte auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen Kopps[609]), daß sowohl die Löslichkeit des Bleinitrats wie die des Kaliumnitrats in Wasser durch Zusatz des anderen Salzes wesentlich erhöht wird. Daß diese Löslichkeitserhöhung auf Komplexbildung zurückzuführen sei, konnten Le Blanc und Noyes durch Gefrierpunktsmessungen bestätigen. Die Gefrierpunktserniedrigungen von KNO_3-$Pb(NO_3)_2$-Lösungen erwiesen sich wesentlich kleiner als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der Einzellösungen. Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse beim Zusatz von Natriumnitrat. Wie sowohl Le Blanc und Noyes, als auch Lewis[285]) feststellten, bewirkt $NaNO_3$ ganz im Sinne der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung als gleichioniger Zusatz eine Löslichkeitserniedrigung des Bleinitrats und dieses umgekehrt eine Löslichkeitserniedrigung des Natriumnitrats. Diese Verhältnisse werden

durch das Diagramm (Fig. 6 auf vor. Seite) veranschaulicht, welches Lewis nach seinen Löslichkeitsbestimmungen gezeichnet hat.

Löslichkeiten in den Systemen $KNO_3 + Pb(NO_3)_2$ und $NaNO_3 + Pb(NO_3)_2$. $t = 25{,}3^0$.

Lösungsmittel			Löslichkeit				
Enthält	Konzentration Mol/l	Konzentration g/100 g H_2O	Bodenkörper	Spez. Gew. $d^{25,3}_{25,3}$	g Bodenkörper auf 100 g H_2O	Mol Bodenkörper/l	Mol zweites Salz
H_2O	—	—	$Pb(NO_3)_2$	1,458	59,60	1,646	—
KNO_3	0,1	1,017	"	1,466	60,65	1,662	0,09114
"	1,0	10,57	"	1,553	69,41	1,810	0,9012
"	2,0	22,13	"	1,647	81,68	1,995	1,768
KNO_3 (als Bodenkörper)		77,41	"	1,910	127,7	2,415	4,791
H_2O	—	—	KNO_3	1,195	40,09	3,42	—
$Pb(NO_3)_2$	0,247	8,308	"	1,256*)	42,10	3,48	0,209
"	0,4827	16,50	"	1,322*)	45,07	3,65	0,408
H_2O	—	—	$NaNO_3$	1,397	92,17	7,86	—
$Pb(NO_3)_2$	0,247	8,308	"	1,442*)	91,7	7,77	0,181
" (als Bodenkörper)		35,93	"	1,563	91,33	7,382	0,747
$NaNO_3$	0,1	0,8535	$Pb(NO_3)_2$	1,452	58,42	1,609	0,0914
"	1,0	8,78	"	1,424	50,48	1,364	0,9226
"	5,0	51,14	"	1,483	38,85	0,9164	4,691

*) Interpoliert.

Im gleichen Sinne sprechen die Beeinflussungen des Potentials von Bleielektroden in Bleinitratlösungen durch Alkalinitratzusätze:

Pb-Potential in 0,10 n $Pb(NO_3)_2$ gegen 1 n-Kalomel-Elektrode bei verschiedenen Zusätzen (Cumming[610]).

Alkalizusatz Mol/l	EMK. bei Zwischenschaltung von NH_4NO_3 ges. Lösg.	EMK. direkt
0	—0,449 Volt	—0,455 Volt
0,10 KNO_3	0,454 "	0,460 "
0,50 "	0,465 "	0,469 "
1,00 "	0,478 "	0,480 "
1,00 NH_4NO_3	0,474 "	0,479 "
1,00 $NaNO_3$	0,465 "	0,469 "
2,00 KNO_3	0,490 "	0,490 "
3,00 "	0,499 "	0,498 "
5,00 NH_4NO_3	0,512 "	0,510 "
10,00 "	0,529 "	0,529 "

Man sieht, daß die Potentiale durch Kalium- oder Ammoniumnitratzusätze in etwas stärkerem Maß nach der unedlen Seite verschoben werden als durch Natriumnitrat; erstere setzen also die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration in höherem Maße herab. Aus alledem geht hervor, daß die Komplexbildung nicht wie gewöhnlich in einer Anlagerung des Anions NO_3' an den schwächeren Ionenbildner, in

Nach Lewis:

Alkalisalzzusatz Mol/l	$Pb(NO_3)_2$ Mol/l	Potential gegen die 1 n N.-E.
—	1,0	−0,439
—	0,4	0,443
—	0,25	0,445
—	0,05	0,455
—	0,01	0,469
$NaNO_3$ 1,0	0,01	0,511
„ 0,1	0,01	0,479
KNO_3 1,0	0,01	0,517
„ 1,0	0,05	0,492
„ 1,0	0,20	0,472
„ 1,0	0,40	0,464
„ 0,4	0,20	0,460
„ 0,4	0,40	0,454
„ 0,5	0,05	0,480
„ 3,2	0,40	0,483
„ 0,2	0,40	0,449
„ 0,1	0,01	0,481

unserem Falle an den Neutralteil $Pb(NO_3)_2$, bestehen kann, da sonst der Unterschied zwischen dem Einfluß von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ kaum verständlich wäre. Vielmehr muß auch das elektropositive Alkalimetall in dem Komplex enthalten sein. Es gelang Lewis auf Grund seiner Löslichkeitsbestimmungen und Potentialmessungen wahrscheinlich zu machen, daß in den Lösungen ein Komplexion vom Typus $(KPbNO_3)^{\cdot\cdot}$ vorliegt. Das diesem Komplexion entsprechende Salz müßte vom Typus $KPbNO_3X_2$ sein, wo X ein einwertiges Anion bedeutet. Auf der Bildung dieses Kations muß offenbar auch die erhöhte Löslichkeit des $PbCl_2$ in KNO_3-Lösungen beruhen, die von Ende[203]) festgestellt hat.

Verbindungen von Bleinitrat und Thioharnstoff. Aus einer wäßrigen warmen Lösung von 2 Mol Thioharnstoff und 1 Mol Bleinitrat scheiden sich beim Erkalten lange weiße Kristallnadeln von der Zusammensetzung $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CSN_2H_4$ ab. Das Salz läßt sich umkristallisieren, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Aus seiner Mutterlauge scheiden sich beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure schön ausgebildete Prismen der Verbindung $Pb(NO_3)_2 \cdot 2CSN_2H_4$ ab. Die Stabilität der in den wäßrigen Lösungen dieser Salze vorhandenen Komplexionen kann nur eine sehr geringe sein, da die Leitfähigkeit von Bleinitratlösungen durch Zusatz von Thioharnstoff nicht wesentlich verändert wird (Rosenheim und V. J. Meyer[560])).

Bleinitratpyridinverbindungen. $Pb(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_5N$ wurde von Pincussohn durch Auflösen von Bleinitrat in heißem Pyridin und Zusatz von Wasser nach kurzem Stehen der Lösung als weißes Salz gewonnen[586]).

$Pb(NO_3)_2 \cdot 3C_5H_5N$ bildet sich nach Werner und Schmujlow[581]) aus der Lösung von Bleinitrat in heißem Pyridin beim Abkühlen. Beide Salze geben an der Luft leicht Pyridin ab.

Mischkristallbildung. Bleinitrat und Strontiumnitrat bilden Mischkristalle. Ihre Löslichkeiten in Wasser bei 25° bestimmte Fock[764]):

Mol % Pb-Salz in der festen Phase	100	99,05	98,11	97,02	96,06	83,84	32,88	0,0
g $Pb(NO_3)_2$/100 ccm Lösung	46,31	50,47	53,92	45,34	44,48	25,23	19,13	0,0
g $Sr(NO_3)_2$/100 ccm Lösung	0,0	4,56	8,14	17,81	18,74	35,03	37,54	71,04
Mol % $Pb(NO_3)_2$ in der Lösung	100	87,41	78,68	56,39	60,29	33,70	24,58	0,0
Spez. Gew. der Lösung	1,4472	1,4336	1,4288	1,4263	1,4245	1,4468	1,4867	1,5141.

Auch Bariumnitrat bildet mit Bleinitrat Mischkristalle. Daß Mischkristalle dieser Salze mitunter zwar klar und durchsichtig sein können, aber dennoch nicht homogen zusammengesetzt sind, zeigte Gaubert[583]).

Bleihypophosphit, $Pb(H_2PO_2)_2$, wird durch Lösen von Bleioxyd oder Bleicarbonat in wäßriger unterphosphoriger Säure gewonnen. Es bildet Blätter oder kleine rhombische Säulen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem Wasser. Es wird aus der Lösung durch Alkohol in glänzenden Schuppen gefällt. Erhitzt man das Salz in der Retorte, so entwickelt es, gleich andern Hypophosphiten, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, und es hinterbleibt ein Rückstand von Bleiphosphat[399, 400]).

Bleiphosphit, $PbHPO_3$, entsteht durch Fällen von Bleisalzlösungen mit Alkaliphosphit oder durch Neutralisation von phosphoriger Säure mit Bleicarbonat[401, 402, 403]). Es ist ein weißes Pulver, welches beim Erhitzen H_2 und PH_3 entbindet. Es wirkt kräftig reduzierend, z. B. wird H_2SO_4 in SO_2 übergeführt. Seine Bildungswärme bei der Entstehung aus den Elementen beträgt 227,7 Cal, bei der Neutralisation der Komponenten 17,1 Cal[403]).

In konzentrierter wäßriger phosphoriger Säure löst sich Beiphosphit zu dem sauren Salz $Pb(H_2PO_3)_2$, welches schön kristallisiert, durch Wasser aber sogleich in seine Komponenten zerlegt wird; im Vakuum gibt es bei 140° Wasser ab und geht in Bleipyrophosphit $PbH_2P_2O_5$ über[403]). Auch basische Salze vermag das Bleiphosphit zu bilden; Wurtz erhielt aus basischem Bleiacetat und Ammoniumphosphit Produkte, deren Zusammensetzung zwar nicht ganz konstant war, die aber ungefähr der Formel $3PbO \cdot P_2O_3 \cdot 2H_2O$ entsprachen[404]); Rose hingegen gibt $4PbO \cdot P_2O_3 \cdot 2H_2O$ an.

Ein Chlorophosphit des Bleis wird von Berzelius angegeben.

$PbHPO_3 \cdot Pb(NO_3)_2$ erhielt Amat[403]) durch Auflösen von neutralem Bleiphosphit und Bleinitrat in heißer, verdünnter Salpetersäure beim Erkalten der Lösung. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig.

Bleiorthophosphat, $Pb_3(PO_4)_2$ (M.-G. = 811,3). Zur Darstellung des normalen Salzes setzt man zu einer kochenden Lösung von sekundärem Natriumphosphat überschüssige, heiße, schwach essigsaure Bleiacetatlösung (Mitscherlich[1003]), Heintz[405]), Alders und Stähler[1005])). Fällung in der Kälte liefert vorwiegend sekundäres Bleiphosphat. Letzteres wird durch mehrstündiges Kochen mit viel Wasser in das tertiäre übergeführt[1005]). Über andere Darstellungsversuche vgl.[406, 408, 413, 1004]). Bleiphosphat ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches beim Glühen auf Kohle in Bleipyrophosphat, Blei und Sauerstoff zerfällt.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleiphosphats beim Schmelzpunkt ist 275 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

Böttger berechnet die Löslichkeit in Wasser bei 19,95° aus der Leitfähigkeit unter Annahme eines Ionisationsgrades von 98 Proz. zu $1{,}66 \cdot 10^{-7}$ Mol/l. Es ist sehr schwer löslich in Lösungen von Bleinitrat, dagegen löst es sich leicht in Kalilauge; es wird von kaltem Wasser gar nicht, von heißem sehr langsam hydrolysiert[96]).

Bleimonohydrophosphat, $PbHPO_4$, entsteht außer in der oben angegebenen Weise durch Zusatz von etwa 25prozentiger Phosphorsäure zu einer kochenden Bleinitratlösung sowie durch Erhitzen von Bleipyrophosphat mit Wasser auf 250°[162, 405, 406, 407, 1005]). In Wasser auch nach Zusatz von Essigsäure schwer löslich; nach de Schulten[162]) monokline Prismen von der Dichte $d^{15} = 5{,}661$.

Erhitzt man Kalium- oder Natriumpyrophosphat mit Bleioxyd, so erhält man Kalium- bezw. Natriumbleiphosphat $PbKPO_4$ bezw. $PbNaPO_4$.

Bleidihydrophosphat, $Pb(H_2PO_4)_2$, erhielten Alders und Stähler[1005]) nach Auflösen des sekundären Bleiphosphats in heißer, 90proz. Phosphorsäure beim Erkalten. Feine, luftbeständige Nadeln, die mit Wasser schon in der Kälte durch hydrolytische Umsetzung sekundäres Salz liefern.

Alders und Stähler[1005]) zeigen, daß das tertiäre Salz in Berührung mit Wasser nur bei sehr kleinen, das primäre nur bei sehr großen H_3PO_4-Konzentrationen stabil ist. Das sekundäre Salz hat das größte Existenzgebiet.

$Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbO$ entsteht durch Erhitzen des Doppelsalzes $Pb_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (s. u.[413])). Strömholm[228]) vermutet die Existenz eines basischen Salzes, in dem $PbO : P_2O_5 = 6 : 1$ ist.

$2Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$, aus Bleichlorid und Dinatriumphosphat als kristallinischer Niederschlag erhalten[405]).

Die Verbindung $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ findet sich als Pyromorphit, Braun-Grünbleierz in der Natur, und kann auch auf verschiedene Weise künstlich dargestellt werden; so durch Schmelzen von 1 Teil neutralem Natriumorthophosphat mit 7 Teilen Bleichlorid bei Luftabschluß[409]), durch Erhitzen von Bleiphosphat mit Chlorblei, von Bleipyrophosphat mit Wasser und Bleichlorid auf 250°[410]). Es bildet lange, hellgelbe, durchsichtige, hexagonale Kristalle vom spez. Gew. 7,008. Die orangefarbene Varietät des Pyromorphit hat man früher als chromhaltig angesehen, doch ist dies nach Collie[906]) unzutreffend. Die Dielektrizitätskonstante des Pyromorphits ist nach W. Schmidt[762]) 47,5 für $\lambda = 75$ cm.

Beim Kochen einer Lösung von Bleichlorid mit überschüssigem Dinatriumphosphat entsteht als schwer löslicher Niederschlag ein Hydrat derselben Verbindung, $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$[405]).

$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbBr_2$ erhielt Ditte[411]) in gelben hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen von Bleibromid, Natriumbromid und Bleiphosphat bei niederer Temperatur.

$Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbJ_2$, gelbe Kristalle, die durch Zusammenschmelzen eines Überschusses von Natriumjodid mit einem Gemisch von 2 Teilen Bleiphosphat und 1 Teil Bleijodid beim Auswaschen der erkalteten Schmelze gewonnen werden[412]).

$2Pb(HPO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$ entsteht beim Abdampfen der Lösung von neutralem Phosphat in Salpetersäure sowie durch Zusatz von Phosphorsäure zu Bleinitratlösung in körnigen Kristallen, die durch heißes Wasser zersetzt werden[408, 414]).

$Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ entsteht als schwer löslicher Niederschlag, wenn man Bleinitrat mit ungenügenden Mengen von Dinatriumphosphat ver-

setzt. Es läßt sich aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisieren und bildet dann monokline Tafeln; beim Erhitzen geht es in das basische Salz $Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbO$[413]) über.

Bleipyrophosphat, $Pb_2P_2O_7$, erhält man als weißen amorphen Niederschlag durch Fällen einer Bleisalzlösung mit einer Pyrophosphatlösung[406]) (im Überschuß löst sich das Salz wieder auf!), sowie durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kaliummetaphosphat und Auskochen der Schmelze mit Wasser[417]). Schwer löslich in Essigsäure und in Ammoniak, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure[415]). Wasser führt es bei 280—300° in Orthophosphat über[416]).

C. N. Pahl[156]) beschreibt das Hydrat $Pb_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ als amorphen, später kristallinischen Niederschlag, der leicht schmilzt und kristallinisch erstarrt. Derselbe Autor gibt ferner folgende recht kompliziert zusammengesetzte Doppelsalze an: $Na_6Pb_7(P_2O_7)_5 \cdot 5H_2O$, feine Nadeln, $Na_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 \cdot 2H_2O$, $K_6Pb_{11}(P_2O_7)_7 \cdot 8H_2O$, feine Nadeln, $K_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 \cdot 3H_2O$, vierseitige Tafeln; und das basische Salz: $3Pb_2P_2O_7 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$.

Gerhardt[406]) erhielt das Doppelsalz $Na_2PbP_2O_7$ durch Kochen von Bleipyrophosphat mit überschüssigem Natriumpyrophosphat als körnige, weiße Masse.

Bleimetaphosphate. Durch Eindampfen einer Bleisalzlösung mit überschüssiger Phosphorsäure (nicht mehr als 5 Proz. der berechneten Menge) und Erhitzen auf nicht über 400° erhielt Warschauer[418]) ein Salz, das nach ihm als das Tetrametaphosphat des Bleis $Pb_2P_4O_{12}$ (Fleitmanns Dimetaphosphat) anzusehen ist. Kleine, glänzende Nadeln, die in Wasser merklich löslich sind. Erhitzt man jedoch bei der Darstellung auf über 400° bis zum klaren Schmelzfluß und läßt langsam abkühlen, so entsteht ein isomeres Salz von kristallinischer, asbestartiger Struktur, das nach Warschauer als Hexametaphosphat anzusehen ist, (von Fleitmann[419]) als Tetrametaphosphat bezeichnet, s. auch[986, 987])). — Bleitrimetaphosphat, $Pb_3P_6O_{18} \cdot 3H_2O$ kristallisiert nach Fleitmann und Henneberg[420]) und v. Knorre[985]) aus den Lösungen von Natriumtrimetaphosphat nach Zusatz von Bleinitrat.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleimetaphosphats beim Schmelzpunkt ist 256 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

Bleiarsenit, $Pb_3(AsO_3)_2$ (M.-G. = 867,3), wird als weiße Fällung aus alkalischer Bleilösung durch Arsenitlösung[421]), oder von basischem Bleiacetat mit kochender Arsenigsäurelösung[422]) oder durch Einwirkung von saurem arsenigsaurem Kalium auf $^2/_3$ basisch essigsaures Blei[423]) gewonnen. Die ursprünglich weiße Farbe des Salzes geht beim Trocknen an der Luft in eine graue bis schwärzliche über; nach Reichard[423]) soll dies auf der Bildung von Bleisuboxyd beruhen.

Das Salz ist in Wasser wenig löslich. Es wird durch Natronlauge leicht gelöst, dagegen nur schwer (?) von Kalilauge. Da die Auflösung in Alkalien, soweit ohne weiteres vorherzusehen, nur auf Plumbit- und Alkaliarsenitbildung beruhen dürfte, ist das verschiedene Verhalten gegenüber NaOH und KOH sehr merkwürdig und bedarf noch der Aufklärung. Vielleicht entsteht mit Kaliumion ein relativ schwer lösliches Doppelsalz. Beim $^1/_2$ basischen Bleiarsenit (s. u.) ist dieselbe Anomalie beobachtet worden.

Aus Ammoniumsalzlösungen entwickelt Bleiarsenit bereits in der Kälte lebhaft Ammoniak, jedenfalls infolge von hydrolytischer Spaltung.

Basische Salze. $2PbO \cdot As_2O_3$, vielleicht als Pyroarsenit, $Pb_2As_2O_5$, anzusehen, entsteht als weißes Pulver, wenn man neutrales Bleiacetat mit an Ammoniak gesättigter Arsenigsäurelösung oder mit saurem Kaliumarsenit ver-

setzt[423, 424]). Nach Filhol[425]) soll jedoch auf letzterem Wege $PbO \cdot As_2O_3$ entstehen. Das Pyroarsenit kann auch durch direkte Einwirkung des Arsentrioxyddampfes auf Bleioxyd erhalten werden[426]).

$PbO \cdot As_2O_3$, vielleicht als Metaarsenit, $Pb(AsO_2)_2$, aufzufassen, entsteht aus der heiß gesättigten Lösung von Arsentrioxyd in Ammoniak und neutralem Bleisalz; mikroskopische Prismen vom spez. Gew. 5,85 bei 73°. In Wasser schwer löslich, leichter in Natronlauge, aber wenig in Kalilauge (s. o.).

Bleiarsenate. $Pb_3(AsO_4)_2$, (M.-G. = 899,3), wird durch Fällen von basischem Bleiacetat (unter Freiwerden von Essigsäure) oder durch Fällen von Bleiacetat mit Di- oder Trinatriumarsenat als weißes, in Wasser, Ammoniak und Ammoniumsalzen schwer lösliches Pulver erhalten, welches sich beim Erhitzen unterhalb der Schmelztemperatur gelb färbt[429, 453]).

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleiarsenats beim Schmelzpunkt ist 262 (Wasser bei 0° = 100)[964]).

Bleihydroarsenat, $PbHAsO_4$, entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das vorige Salz[430]) oder bei der langsamen Auflösung von Blei in Arsensäure an der Luft oder durch Umsetzung von Bleisalzen mit Arsensäure oder Na_2HAsO_4 (Berzelius, Mitscherlich, Salkowski[428]), Pickering[453]), de Schulten[162])). Weißes, wenig wasserlösliches Pulver; nach de Schulten monokline Tafeln vom spez. Gewicht $d^{15} = 6{,}076$.

Ein basisches Salz von der nicht ganz sichergestellten Zusammensetzung $15PbO \cdot 2As_2O_5$ soll nach Strömholm[228]) durch Einwirkung von Natriumarsenatlösung auf Bleihydroxyd entstehen.

Bleipyroarsenat, $Pb_2As_2O_7$, wird aus der gemeinsamen Schmelze von Bleioxyd und Kaliummetarsenat in farblosen Lamellen erhalten[431]).

Bringt man Bleiweiß in wäßriger Suspension mit Arsensäure zusammen, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen Pyroarsenat oder Orthoarsenat[530]).

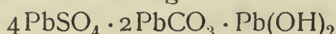
Das dem Pyromorphit (s. o.) analoge und damit isomorphe Doppelsalz $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ kommt in der Natur als Mimetesit vor[452]). Künstlich wurde es durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen[100]). Entsprechende Brom- und Jodverbindungen hat Ditte dargestellt[411, 412]).

$Pb_3(AsO_4)_2 \cdot 3PbCl_2$ kommt in natürlichem Zustande vor und ist als Georgiadesit bezeichnet worden[902]). Weiße oder bräunlichgelbe, rhombische Prismen von der Härte 7,1 und der Dichte 3,5.

Bleiantimonate. Nach Senderens[434]) erhält man durch Fällung von Bleiacetat mit einer Lösung von Antimonsäure einen weißen Niederschlag von Metantimonat, der, an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung $Pb(SbO_3)_2 \cdot 9H_2O$ besitzt und über Schwefelsäure $7H_2O$ abgibt; die letzten beiden H_2O werden erst bei Rotglut abgegeben. Hieraus ließe sich vielleicht der Schluß ziehen, daß das Salz als saures Orthoantimonat $PbHSbO_4 \cdot H_3SbO_4$ aufzufassen ist. Die in der älteren Literatur (Berzelius[435, 436])) angegebenen, durch doppelte Umsetzung erhaltenen Produkte werden bald als Ortho-, bald als Metasalze formuliert. Die geringe Übereinstimmung der verschiedenen Angaben ist nach Senderens auf ungenügende Entwässerung zurückzuführen, da diese nur langsam vonstatten geht. Die entwässerte Substanz zeigt gelbe Farbe. Ein Bleiantimonat bildet den färbenden Bestandteil des sogenannten Neapelgelbs, einer sehr haltbaren Ölfarbe[437, 438]). Auch natürlich vorkommende Bleiantimonate (Monimolit, Bleiniere) sind bekannt[437, 438, 439, 440]).

Bleicarbonate. Normales Carbonat, $PbCO_3$, findet sich isomorph mit Aragonit, Strontianit, Witherit in der Natur in rhombischen Kristallen als

Weißbleierz oder Cerussit*). Ferner kommen Doppelverbindungen davon vor, so das Bleihornerz oder Phosgenit $PbCO_3 \cdot PbCl_2$, Lanarkit $PbCO_3 \cdot PbSO_4$, Leadhillit $3PbCO_3 \cdot PbSO_4$; nach Bertrand[907]) und Hintze[908]) soll die Zusammensetzung des Leadhillits



$$4PbSO_4 \cdot 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

sein; nach Collie[906]) ist jedoch der Gehalt an Kohlensäure und Schwefelsäure ein schwankender; Plumbocalcit enthält $PbCO_3$ neben $CaCO_3$.

Man erhält das normale Salz durch Umsetzung von Bleinitrat- oder -acetatlösung mit überschüssigem Alkalicarbonat oder durch Einleiten von CO_2 in verdünnte Bleiacetatlösung. Sorgt man für genügend langsame Bildung, so scheidet es sich in kristallinischem Zustande aus[611, 612]). Lefort[623]) zeigte, daß man das neutrale Salz nur dann erhält, wenn man die Fällung der Acetatlösung in der Kälte vornimmt; aus siedender Bleiacetatlösung scheidet sich durch kohlensaures Alkali das basische Carbonat $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ab. Altmann[624]) zeigte, daß die Hydrolyse der siedenden Acetatlösung zur Fällung des basischen Carbonats durch CO_2-Einleiten an sich noch nicht genügt; nur wenn Gelegenheit zum Fortdestillieren der hydrolytisch gebildeten Essigsäure gegeben ist und die Hydrolyse dadurch weiter fortschreiten kann, erhält man in verdünnten Lösungen Fällung des basischen Salzes, in konzentrierten ein Gemenge des normalen und des basischen. Die Fällung konzentrierter Acetatlösungen durch CO_2 ist infolge der bei der Fällung entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen nur sehr unvollständig, mit wachsender Verdünnung wird die Fällung vollständiger, wie z. B. folgende Tabelle für 20⁰ nach Altmann zeigt:

Mol/l	2	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_5$	$^1/_{50}$
Fällbare Menge	32,8	49,6	67,1	73,1	77,0	80,2 Proz.

Es stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen den Ionen $H^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $CO_3^{\prime\prime}$ und $C_2H_3O_2^{\prime}$ und den undissoziierten Salzen ein. Doch ist vielleicht auch Bildung von Acetat-Komplexen in Erwägung zu ziehen. Aus Bleisalzen starker Säuren, z. B. aus der Nitratlösung wird durch CO_2 kein Carbonat gefällt.

Andere Darstellungsmethoden des Carbonats siehe [203, 613, 614, 615, 616]). Bleicarbonat bildet weiße, durchsichtige Kristalle, deren Dichte zu 6,47 und 6,60 angegeben wird. Die Dielektrizitätskonstante fand Thwing[646]) zu 18,58, W. Schmidt[762]) am Cerussit zu 22,6 ($\lambda = 75$ cm).

Die molekulare Bildungswärme bei der Entstehung des kristallisierten Salzes aus den Elementen beträgt nach Thomsen[617]) 169,8, nach Berthelot[618]) 166,7 Cal.

Bleicarbonat erleidet beim Erhitzen Spaltung im Sinne der Gleichung

$$PbCO_3 = PbO + CO_2.$$

Nach Debray[621]) vermag PbO nicht CO_2 zu absorbieren, die Reaktion wäre also danach nicht reversibel. Colson[930]) konnte jedoch zeigen, daß die Rückbildung von Bleicarbonat wohl möglich ist, wenn Feuchtigkeitsspuren zugegen sind, und daß auch umgekehrt die Einstellung des CO_2-Druckes bei der Dissoziation stark verlangsamt wird, wenn man P_2O_5-Trocknung anwendet. Er beobachtete folgende Dissoziationsdrucke, von denen die unter „trocken" verzeichneten nur bei aufsteigender Temperatur beobachtet werden konnten:

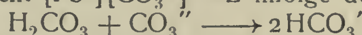
---

*) Mitunter findet sich in der Literatur der Name Cerussit für das natürliche Bleiweiß angewandt.

Temp.	184°	210°	233°	280°
(trocken) mm Hg	10	32,5	102	548
(feucht) mm Hg	12	33	104	

Durch Extrapolation ergibt sich, daß bei 302° Atmosphärendruck erreicht wird, während Brill[620]) unter Zugrundelegung des Nernstschen Wärmetheorems aus der Dissoziationswärme von 22,6 Cal (Thomsen) 337° berechnet.

Wäßrige Lösung. Bleicarbonat ist in Wasser sehr wenig löslich. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser —, auch bei Abwesenheit merklicher Mengen von freier Kohlensäure — wie Pleißner und Auerbach[203]) festgestellt haben, nicht in ein basisches Carbonat umgewandelt. Erst bei 70° wird die beginnende Hydrolyse durch alkalische Reaktion angezeigt und erst beim Kochen unter Durchleiten CO_2-freier Luft wird es in das basische Salz $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ umgewandelt[203]). Dagegen wird seine Löslichkeit schon durch sehr geringe Kohlensäuremengen stark erhöht, indem das Lösungsgleichgewicht $[Pb^{\cdot\cdot}][CO_3'']=L$ infolge der Reaktion



$$H_2CO_3 + CO_3'' \longrightarrow 2HCO_3'$$

beeinflußt wird. Pleißner und Auerbach konnten im Laufe ihrer Untersuchung zeigen, daß bereits Kohlensäurekonzentrationen, die an sich mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln im Wasser nicht nachweisbar sind, die Bleicarbonatlöslichkeit merklich erhöhen. Hierauf ist es zurückzuführen, daß die Leitfähigkeitsangaben, welche für die gesättigten Lösungen von Bleicarbonat in „reinem“ Wasser vorliegen und die aus ihnen berechneten oder analytisch gefundenen Löslichkeiten nicht unerhebliche Schwankungen aufweisen:

Temperatur	Millimol $Pb(CO_3)$/l	Spez. Leitvermögen $\varkappa \cdot 10^6$	Autor
18°	(0,011)	2	Kohlrausch[619])
19,96°	(0,004)	1,02	Böttger[204])
	(0,0063)	1,54	
	(0,0065)	1,61	
18°	0,008	1,6	Pleißner und Auerbach[203])

Die in Klammern angeführten Löslichkeitszahlen sind aus den Leitfähigkeiten berechnet.

Setzt man nach Pleißner und Auerbach für das gelöste Bleicarbonat vollständige Ionisation voraus, so ist das Löslichkeitsprodukt L gleich dem Produkte aus der analytisch gefundenen Pb-Konzentration und der CO_3-Konzentration. Letztere berechnet sich für CO_2-haltige Lösungen nach

(1) $$[CO_3''] = \frac{K_2}{K_1} \frac{[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]},$$

wo K_1 und K_2 die beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure sind. Ist c_0 der CO_2-Gehalt der ursprünglichen Lösung, so haben folgende Gleichungen praktische Gültigkeit:

(2) $$[HCO_3'] = 2[Pb^{\cdot\cdot}],$$

(3) $$c_0 + [Pb^{\cdot\cdot}] = [H_2CO_3] + [HCO_3']$$

und gestatten somit, $[CO_3'']$ zu berechnen. Aus (1), (2) und (3) folgt schließlich:

(4) $$L = \frac{4K_2}{K_1} \cdot \frac{[Pb^{\cdot\cdot}]^3}{c_0 - [Pb^{\cdot\cdot}]}$$

als mathematischer Ausdruck für die Abhängigkeit der Carbonatlöslichkeit vom Kohlensäuregehalt c_0 des Lösungswassers.

Beeinflussung der Löslichkeit von Bleicarbonat in Wasser durch freie Kohlensäure. Temperatur 18⁰. (Pleißner und Auerbach.)

Gehalt an Kohlendioxyd		Gehalt an Blei im l		$L = [Pb^{\cdot\cdot}][CO_3'']$	Korrigierte CO_2-Konz. c'_0 Millimol/l	Nach (4) mit c'_0 berechneter Pb-Gehalt Millimol/l
mg CO_2/l	Millimol/l c_0	mg Pb	Millimol Pb			
—	—	—	—	—	0,000	0,0002
0,0	0,000	1,75	0,008	$6400 \cdot 10^{-14}$	0,011	0,008
2,8	0,064	6,0	0,029	$11,9 \cdot 10^{-14}$	0,075	0,022
5,4	0,123	7,0	0,034	$7,7 \cdot 10^{-14}$	0,134	0,028
14,4	0,328	8,2	0,040	$3,8 \cdot 10^{-14}$	0,339	0,039
26,0	0,592	9,9	0,048	$3,5 \cdot 10^{-14}$	0,603	0,047
43,5	0,988	10,9	0,053	$2,9 \cdot 10^{-14}$	0,999	0,057
106	2,40	15,7	0,076	$3,2 \cdot 10^{-14}$	2,41	0,076

Mittel aus den vier letzten Versuchen: $3,3 \cdot 10^{-14}$.

Wie man sieht, zeigt L in den CO_2-ärmsten Lösungen einen erheblichen Anstieg. Pleißner und Auerbach schließen daraus, daß in diesen Lösungen der CO_2-Gehalt ein größerer war als der analytisch gefundene, unter c_0 angegebene, und daß insbesondere auch das „reine“ Wasser nicht kohlensäurefrei war. Dieser Fehler muß natürlich mit wachsendem CO_2-Gehalt an Einfluß verlieren, und man kann das Mittel der vier letzten Versuche, $3,3 \cdot 10^{-14}$, als den wahren Wert des Löslichkeitsproduktes von $PbCO_3$ ansehen. Berechnet man daraus die Löslichkeit von Bleicarbonat in völlig CO_2-freiem Wasser, so ergibt sich der Wert 0,0002 Millimol/l. Ferner kann man nach (4) berechnen, daß das angewandte Wasser gemäß seinem Lösungsvermögen für Bleicarbonat einen CO_2-Gehalt von 0,011 Millimol/l besessen haben muß. Die danach korrigierten CO_2-Gehalte der übrigen Lösungen sind in der Tabelle unter c'_0 angegeben.

Bleicarbonat ist im Verhältnis zum Sulfat so viel schwerer löslich (die Löslichkeiten in reinem Wasser verhalten sich wie 1 : 600), daß es beim Behandeln mit Alkalisulfatlösung nicht umgesetzt wird.

Basische Bleicarbonate. $^1/_3$ basisches Bleicarbonat $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Die Individualität dieser Verbindung ist durch Anwendung der Phasenregel von Pleißner und Auerbach[203]) sowie von Hawley[625]) mit Sicherheit erwiesen worden. Erstere zeigten, daß $PbCO_3$ in Berührung mit Wasser selbst bei 100⁰ nicht merklich hydrolytisch umgewandelt wird. Erst als eine Bleicarbonataufschwemmung über freier Flamme zum Sieden erhitzt und ein kräftiger kohlendioxydfreier Luftstrom durch die Flüssigkeit getrieben wurde, ging das blendend weiße, neutrale Carbonat in eine voluminöse, perlmutterähnliche Masse der basischen Verbindung über. Wenn Salvadori[157]) angibt, daß er bereits bei 70⁰, und rascher bei 100⁰ das basische Produkt erhalten habe, so ist dies vielleicht darauf zurückzuführen, daß unter seinen Versuchsbedingungen Wegführung des hydrolytisch gebildeten CO_2 möglich war. Leichter erhält man das Salz durch Zusatz von wenig Alkali zum Carbonat oder durch Schütteln von $PbCO_3$ mit Bleihydroxyd (Pleißner und Auerbach). Letztere suspendierten das neutrale Salz mit Bleihydroxyd in Wasser und schüttelten unter wiederholtem Wechsel des Lösungswassers bei 18⁰. Neben dem gebildeten basischen Salz blieb zunächst noch ein Überschuß an Hydroxyd Bodenkörper. Solange dies der

Fall war, erlangte die wäßrige Phase beim Ersatz der Lösung durch neues Wasser nach Eintritt des Gleichgewichts stets wieder dieselbe Zusammensetzung (ca. 110 mg Pb/l); erst als der Überschuß an Hydroxyd erschöpft war und der Bodenkörper nur noch aus basischem Salz bestand, trat ein plötzlicher Abfall des Pb-Gehaltes der Lösung auf 1,4 mg Pb/l ein. Die Analyse des zurückgebliebenen Bodenkörpers entsprach der Formel $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Über die Löslichkeit des basischen Salzes lassen sich jedoch keine exakten Angaben machen; die Unsicherheit der direkten analytischen Befunde ist oben beim neutralen Salze erwiesen worden. Wahrscheinlich ist das basische Salz noch schwerlöslicher als das neutrale. Außer dem $^1/_3$ basischen Salze, das unter den verschiedensten Bedingungen, u. a. auch aus metallischem Blei in Berührung mit Wasser und atmosphärischer Luft entsteht, vermochten Pleißner und Auerbach aus dem Carbonat und Hydroxyd bei 18° kein anderes basisches Salz darzustellen. Ob einige andere beschriebene Salze wirklich als einheitliche Stoffe anzusehen sind, kann nicht entschieden werden.

Das Salz $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ soll als Mineral in Schweden und Schottland vorkommen[626]). Seine künstliche Gewinnung unterscheidet sich in nichts von der gewöhnlichen Bleiweißdarstellung (Einwirkung von Luft auf feuchtes Blei)[627, 628, 629]). Wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch des obigen Salzes mit Bleihydroxyd.

$4PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot PbO$ soll nach Strömholm[228]) durch Einwirkung verdünnter Sodalösung auf Bleihydroxyd entstehen.

Einige weitere basische Produkte hat Rose[622]) angegeben.

Bleiweiß. Das $^1/_3$ basische Carbonat ist von großer technischer Bedeutung. Es ist der wesentliche Bestandteil der unter dem Namen Bleiweiß in den Handel gelangenden Malerfarbe. Die Zusammensetzung des Bleiweißes schwankt ein wenig, da es wohl je nach der Darstellungsweise noch Überschuß an Hydroxyd oder neutralem Salz enthalten dürfte.

Das Bleiweiß war schon Theophrast, Plinius und Dioskorides bekannt.

Seine Darstellungsmethoden beruhen, soweit sie das metallische Blei als Ausgangsprodukt benutzen, auf einer primären Oxydation des Bleis durch den Luftsauerstoff und nachfolgender Carbonatbildung durch Kohlensäure. Um die Umwandlung des Bleis zu erleichtern, benutzt man organische, jedenfalls stark komplexbildende Elektrolyte, in denen ja der unedle Charakter des Bleis in verstärktem Maße zur Geltung kommt.

Nach der ältesten Darstellungsmethode, dem holländischen Verfahren, werden spiralig aufgerollte Bleiplatten in glasierte, zum Teil mit Bieressig gefüllte Töpfe gesetzt; die Gefäße werden in lose Haufen von Pferdemist oder gebrauchter Gerberlohe gestellt. Die bei der Gärung des Mistes auftretende Wärme, der Luftsauerstoff und die Kohlensäure bewirken die Reaktion. Nach einigen Wochen wird das Produkt zur Entfernung von Acetat mit kochendem Wasser gewaschen, naß vermahlen und getrocknet (Schieferweiß).

Nach dem deutschen Verfahren hängt man winkelförmig gebogene Bleiplatten in geheizte Kammern, deren Boden mit Lohe und Essig bedeckt ist und in die CO_2 eingesaugt wird. In ähnlicher Weise arbeitet man in Kärnten, nur stellt man unter die Bleiplatten in den heißen Kammern Gefäße mit stark gärendem Apfelmost oder Rosinenaufguß. Die Thénardsche französische Methode stellt durch Kochen einer Lösung von Bleizucker

mit Bleiglätte oder durch Einwirkung von Luft und Essigsäure auf Blei ein basisches Bleiacetat dar und fällt das basische Carbonat daraus durch Einleiten von CO_2. Ähnlich arbeitet Bensons englisches Verfahren, nur wird nach ihm die Fällung des Bleiweißes nicht aus dem gelösten basischen Acetat vorgenommen, sondern es wird Glätte mit 1 Proz. gelöstem Bleiacetat zum Brei angerührt und dieser mit CO_2 gesättigt, worauf nasses Vermahlen und Schlämmen erfolgt. Diesem Verfahren ähnlich ist das von Bischof[630]).

Neuerdings ist auch der elektrische Strom zur Erzeugung von Bleiweiß herangezogen worden, doch läßt das Elektrolytbleiweiß zu wünschen übrig; es besitzt nicht das Maximum der zu erreichenden Deckkraft, weil es nicht amorph, sondern mikrokristallin ausfällt. Prinzipiell sind die elektrischen Verfahren natürlich von den rein chemischen nicht verschieden. Sie setzen nur an Stelle der Oxydation des Bleis durch den Luftsauerstoff die anodische Auflösung.

Eines der besten elektrischen Verfahren ist das von Luckow[101]). Als Elektrolyt dient eine 1½prozentige wäßrige Lösung einer Mischung von 80 Teilen NaCl und 20 Teilen Na_2CO_3. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Die Stromdichte ist pro qdm 0,5 Amp. Während der Arbeit wird der Elektrolyt schwach alkalisch gehalten, und es wird vorsichtig Wasser und CO_2 zugegeben.

Die beschriebenen Verfahren sind in mannigfacher Weise modifiziert worden; auf eine Aufzählung im einzelnen muß hier verzichtet werden; man vgl. darüber die technische Literatur. Eine ausführliche Zusammenstellung und Kritik hat Beck[931]) gegeben.

Von großer Bedeutung für die Wahl der Versuchsbedingungen ist jedenfalls, wie schon angedeutet, die amorphe Form des darzustellenden Produkts. Vielleicht wirken gerade die organischen Verunreinigungen, die bei den erst geschilderten Verfahren sicher leicht in die Reaktionsmasse eindringen können, als Schutzkolloide und verhindern so die Kristallbildung. Andrerseits ist ein Nachteil jener Versuchsbedingungen, daß der Schwefelwasserstoff der faulenden Substanzen leicht auf das Bleisalz einwirkt und zu Schwärzung oder Verfärbung Anlaß gibt. Man hat auch die amorphe Fällung direkt durch Zusatz kolloidaler Stoffe zu begünstigen versucht[632]).

Das Bleiweiß stellt ein schweres, dichtes, in der Regel amorphes Pulver dar, welches von allen weißen Farben die größte Deckkraft (Brechungsvermögen) und das größte Haftvermögen besitzt. Käufliches Bleiweiß enthält im Durchschnitt 1 bis 2,5 Proz. H_2O, 83,5—87 Proz. PbO und 11—16 Proz. CO_2. Mit dem größeren Gehalt an Bleihydroxyd scheint die Deckkraft zu steigen, mit dem Gehalt an $PbCO_3$ abzunehmen. Bei 155° gibt Bleiweiß alles H_2O, bei 183° auch CO_2 ab. Reines Bleiweiß führt die Handelsbezeichnungen „Silberweiß, Schieferweiß". „Venetianerweiß" enthält gleiche Teile Bleiweiß und Schwerspat; „Hamburger Weiß" ist ein Gemisch von 1 Teil Bleiweiß und 2 Teilen Schwerspat; „Holländerweiß" besteht aus 1 Teil Bleiweiß und 3 Teilen Schwerspat. „Kremserweiß" ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen geformtes Bleiweiß. „Perlweiß" ist mit etwas Indigo oder Berlinerblau getöntes Bleiweiß. Die Verwendung des Bleiweißes leidet durch die Schwärzung mit H_2S.

Zahlreiche ungiftige Bleiweißersatzmittel werden in den Handel gebracht, besitzen aber nicht die Deckkraft des Bleiweißes. Über technische Bleiweißanalyse siehe z. B. Davis und Klein[631]).

Bleihydrocarbonat. Auf die Bildung von Bleihydrocarbonat in wäßriger Lösung ist bereits oben gelegentlich der Löslichkeit von Bleicarbonat in CO_2-haltigem Wasser hingewiesen worden. In der älteren Literatur wird auch eine Verbindung $4PbCO_3 \cdot CO_2$ angegeben[633]).

Doppelsalze. Bei der Fällung von Bleinitrat mit überschüssigem Natriumcarbonat und Kochen erhielt Berzelius die Verbindung $Na_2CO_3 \cdot 4PbCO_3$. Ditte[638]) stellte das Doppelsalz $K_2CO_3 \cdot 2PbCO_3$ dar. Die als Mineralien vorkommenden Doppelverbindungen $PbCl_2 \cdot PbCO_3$, Phosgenit[635]), und $PbSO_4 \cdot 3PbCO_3$, Leadhillit[636]), sind auch auf künstlichem Wege durch Zusammenschmelzen der Komponenten[634]), erstere auch auf nassem Wege, gewonnen worden. Das Mineral Lanarkit[637]) entspricht der Zusammensetzung $PbSO_4 \cdot PbCO_3$. Die dem Phosgenit entsprechenden Brom- und Jodverbindungen sind ebenfalls auf künstlichem Wege hergestellt worden[634]).

$PbCO_3 \cdot PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ beschreibt Ditte[638]). Es bildet gelbliche Nadeln.

Bleisilicat. Bleioxyd und Kieselsäure bilden beim Zusammenschmelzen in verschiedenen Verhältnissen gelbliche Gläser, deren Farbe, Schmelzbarkeit usw. durch Zusätze in hohem Maße variiert werden kann (s. auch den Abschnitt Glas, ferner u. a.[463, 464, 465])). Simmonds[466]) verfolgte die Reduktion verschiedener Bleisilicate, von Pb_2SiO_4, $PbSiO_3$, $Pb_2Si_3O_8$, $PbSi_2O_5$, im Wasserstoffstrom und beobachtete, daß der Sauerstoffverlust stets dem Bleioxydgehalte des Glases entsprach. Im Gegensatze zu den strukturchemischen Schlüssen, welche der Verfasser hieraus zieht, möchten wir aus dem Ergebnis der Reduktion nur folgern, daß die Bindung des PbO in diesen Gläsern eine sehr lose ist. Sicherlich sind diese Gläser zum großen Teil nicht einheitliche Verbindungen, sondern feste Lösungen von PbO, SiO_2 und gewissen Bleisilicaten, deren Formel keineswegs der Bruttozusammensetzung der Schmelze zu entsprechen braucht. Die bei der Reduktion gebildeten, statt Bleioxyd Blei enthaltenden Produkte bezeichnet Simmonds[467]) als „Silicite". Es wäre wohl denkbar, daß hier eine feine Verteilung des Metalles wie in den Rubingläsern vorliegt. Auch nach den Beobachtungen von Mostowitsch[468]) erhält man keine Verbindungen von Blei(metall) mit Kieselsäure; die Reduktion mit Wasserstoff führt meist (290—300°) zu Pb_2O; bei 410° bereits sammelt sich das Blei zu kleinen Tropfen. — Auch CO und Kohlenwasserstoffe reduzieren Bleisilicate zu Bleimetall. Auf dieser Reaktion beruht die bei der verschlackenden Röstung des Bleiglanzes mitunter eintretende Metallbildung.

Einen Überblick über die Eigenschaften verschiedener Bleigläser gibt die folgende Tabelle, S. 730 (nach Mostowitsch).

Die Löslichkeit von PbO im Bleiglas nimmt mit steigender Temperatur zu. Nach Beck[999]) beruht die gelbe Farbe der PbO-reichen Bleigläser auf einer thermolytischen Dissoziation der Bleisilicate: $PbO \cdot xSiO_2 \rightleftarrows PbO + xSiO_2$.

In fein verteilter Form werden diese Silicate leicht in verdünnten Säuren unter Abscheidung von amorpher Kieselsäure zersetzt. Alkalien liefern Alkalisilicate und -plumbate. Nach Beck[999]) wird aus dem Bleimonosilicat das Bleioxyd durch 4 prozentige Essigsäure oder 1 prozentige Salpetersäure bei 25° leicht herausgelöst; höhere Silicate geben weniger PbO ab, und zwar um so weniger, je SiO_2-reicher sie sind.

Nr.	Zusammensetzung		Intervalle der Bildungs-temperatur	Intervalle der Schmelz- bezw. Erweichungs-temperaturen
1	$6\,PbO : SiO_2$	In festem Zustande dunkelbraun, hart und spröde. Enthält wenig Glas. In Pulverform dunkelgelb.	709—794⁰	750—789⁰ schmilzt zur wasserdünnen Flüssigk., erstarrt auf einmal
2	$5\,PbO : SiO_2$	Wie Nr. 1, nur heller, wachsartig und enthält mehr Glas. In Pulverform wie PbO.	727—798⁰	736—796⁰ wasserdünn wie Nr. 1
3	$4\,PbO : SiO_2$	Harte, spröde Masse von Bernsteinfarbe. In Pulverform heller als PbO.	709—726⁰	719—729⁰ wie Nr. 1
4	$3\,PbO : SiO_2$	Harte, wachsartige Masse.	700—725⁰	714—725⁰
5	$2{,}5\,PbO : SiO_2$	Hellgelbe, spröde Masse; enthält viel Glas. In Pulverform grauweiß.	708—732⁰	728—740⁰
6	$2\,PbO : SiO_2$	Glas von dunkler Bernsteinfarbe. In Pulverform heller als Nr. 5.	718—720⁰	fängt an zu erweichen bei 730⁰; ist dünn bei 765⁰
7	$4\,PbO : 3\,SiO_2$	Hellgelbes, stark lichtbrechendes und irisierendes Glas. In Pulverform weiß.	709—720⁰	erweicht bei 740⁰ und bleibt viskos
8	$PbO : SiO_2$	Farbloses Kristallglas. In Pulverform schneeweiß.	709—724⁰	erweicht bei 740 bis 750⁰

Wichtiger als die reinen Bleisilicate sind die Doppelsilicate von Blei und Alkali, die sogen. Blei-Kristall-Flintgläser, die Emaillen und Glasuren, die in ihrer Zusammensetzung die größte Mannigfaltigkeit zeigen. Die Bleigläser besitzen ein großes Lichtbrechungsvermögen, das mit dem Bleigehalt zunimmt, so daß es schließlich mit dem des Diamantes wetteifern kann. Da diese Gläser auch färbende Metalloxyde leicht aufnehmen, so kann man alle Edelsteinimitationen aus Bleiglas herstellen, die freilich durch ihre geringe Härte leicht erkennbar und der Abnutzung unterworfen sind.

Bleioxyd löst sich auch in Kieselfluorwasserstoffsäure und bildet Kieselfluorblei $PbSiF_6 \cdot 2\,H_2O$, das in monoklinen, hygroskopischen Säulen erhalten werden kann, die beim Erhitzen SiF_4 entwickeln. Bei langsamem Verdunsten seiner wäßrigen Lösung können auch große monokline Kristalle mit $4\,H_2O$ erhalten werden (Marignac[469]).

Bleiborate. Blei(meta)borat, $Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$, scheidet sich beim Vermischen kalter, konzentrierter Lösungen von Bleinitrat und Borax als weißer Niederschlag aus (Rose[470]). Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Bleimetaborats beim Schmelzpunkt ist 185 (Wasser bei $0^0 = 100$)[964].

Die zahlreichen von Rose beim Behandeln dieses Salzes mit Wasser erhaltenen Hydrolysenprodukte sind jedenfalls keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische mehr oder weniger basischer Salze, deren Typen noch nicht exakt festgestellt sind.

Polyborate. $2PbO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ entsteht bei der Fällung eines Bleisalzes durch kochende, überschüssige Boraxlösung[471]).

$PbO \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$ entsteht durch Behandeln eines der beiden vorigen Salze mit kochender, überschüssiger Borsäure.

$PbO \cdot 3B_2O_3$ erhielt Le Chatelier[472]) durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Bleicarbonat und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser; überschüssige Borsäure wird weggelöst.

Die beschriebenen Verbindungen schmelzen beim Erhitzen zu farblosen oder schwachgelben, stark lichtbrechenden Gläsern. Auch durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Borsäure in beliebigen Verhältnissen werden Gläser erhalten, deren Härte mit dem Borgehalte zunimmt. Wie Guertler[989]) gezeigt hat, sind PbO und B_2O_3 unterhalb etwa 620° im Schmelzfluß nur begrenzt mischbar. Schmelzen mit 0 bis 0,0725 Äqu. PbO auf 1 Äqu. B_2O_3 erstarren beim Abkühlen als Emulsionen. Über Bleiboratgläser siehe den Abschnitt „Glas" S. 375 ff.

Bleichromat, $PbCrO_4$ (M.-G. = 323,2), findet sich mineralisch als monoklines Rotbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat als orangegelbes, amorphes Pulver. Sorgt man für langsame Fällung, indem man es z. B. durch Einwirkung von Chromat auf Bleichlorid darstellt, so erhält man es kristallinisch; seine Farbe ist dann rötlicher und ähnelt derjenigen des natürlichen Minerals[473, 474, 475]). Bleichromat kann auch durch Elektrolyse verdünnter Chromsäurelösungen mit Bleianoden dargestellt werden[947, 948]).

Bleichromat kristallisiert in dunkelgelben, monoklinen Säulen[170]). $d^{15} = 6{,}123$. Es ist in Wasser sehr wenig löslich; hiervon wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht, wobei man die Löslichkeit noch durch überschüssiges Chromation herabsetzt. Kohlrausch[476]) schätzt die Löslichkeit bei 18° aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung zu $4 \cdot 10^{-7}$ Mol/l. Es löst sich leicht in Salpetersäure und in Alkalien (Plumbitbildung). Die Löslichkeit in 0,41-n KOH (2,308 g/100 ccm) beträgt bei

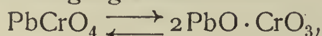
t° C	15	60	80	102
g $PbCrO_4$/100 ccm	1,19	1,62	2,61	3,85.

Beim Erhitzen schmilzt es zunächst unzersetzt, gibt jedoch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff ab; es wird daher bei der Elementaranalyse zur Verbrennung für schwefelhaltige, organische Substanzen verwendet.

Bleichromat ist als Chromgelb der wichtigste gelbe Farbstoff; trotz seiner Giftigkeit, die allerdings durch die geringe Löslichkeit herabgesetzt wird, ist es bisher für viele Zwecke unentbehrlich geblieben.

Basische Salze. $2PbO \cdot CrO_3$ bildet sich u. a. durch Einwirkung von Alkalien auf das neutrale Salz. Wenn Bleichromat und Bleioxyd bei Gegenwart von Wasser miteinander vermischt werden, tritt eine starke Volumenvermehrung der festen Substanz und Bildung eines basischen Produktes ein, das wahrscheinlich mit dem genannten identisch ist (Cox[477])). Auch technisch als Farbstoffe verwandte basische Chromate — Chromrot — werden durch Verrühren des neutralen, in Pastenform gebrachten Salzes mit Blei-

glätte dargestellt[478]). Durch Einwirkung von Essigsäure wird das neutrale Salz zurückgebildet. Die Übergangskonzentration



$$PbCrO_4 \rightleftarrows 2PbO \cdot CrO_3,$$

d. h. die Konzentration der wäßrigen Lösung, mit der die beiden festen Salze im Gleichgewicht sind, ist nach Cox $2 \cdot 10^{-5}$ Mol CrO_3/l bei 25°. Da diese Chromsäurekonzentration nur sehr gering ist, wird die Hydrolyse des neutralen Bleichromats in Gegenwart nicht zu großer Wassermengen rasch zum Stillstand kommen. Jablczynski[996]) glaubt die Rötung, welche frisch niedergeschlagenes, hellgelbes Bleichromat allmählich erleidet, auf hydrolytische Zersetzung zurückführen zu können. In Rücksicht auf die geringe Chromsäurekonzentration des hydrolytischen Gleichgewichts scheint diese Erklärung allerdings nicht einwandfrei. Gegenwart löslicherer Bleisalze, z. B. des Bleisulfats beugt dem Farbwechsel vor. Über den Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Farbe der Bleichromate s. auch Free[997]).

$3PbO \cdot CrO_3$ kommt in der Natur als Mineral, Melanochroit oder Phönicit vor; es ist auch auf künstlichem Wege dargestellt worden. Glänzende, rote, hexagonale Prismen[473, 474, 479, 480]).

Ammoniumbleichromat, $(NH_4)_2CrO_4 \cdot PbCrO_4$ wurde von Gröger[483]) als gelber, erst amorpher, dann körniger Niederschlag dargestellt; es zerfällt unter der Einwirkung des Wassers.

Bleibichromat, $PbCr_2O_7$. Entgegen der Angabe von Autenrieth[481]), daß Bleichromat durch Chromsäure nicht in das Dichromat umgewandelt wird, konnten sowohl Preis und Raýmann[482]) wie Cox[477]) das Gegenteil feststellen. Allerdings ist nach Cox zur Umwandlung eine mindestens etwa 7fach normale Chromsäurelösung erforderlich, da die Übergangskonzentration Chromat $\rightleftarrows$ Bichromat, d. h. die Konzentration der wäßrigen Lösung, die an Chromat und Bichromat gleichzeitig gesättigt ist, 6,865 Mol CrO_3/l bei 25° beträgt. Zur Darstellung des wasserfreien Salzes mischt man 1 Mol Bleioxyd mit 2½ Mol Chromsäureanhydrid und so viel gesättigter Chromsäurelösung, daß sich die Masse leicht verreiben läßt; dann wäscht man mit 7nCrO_3-Lösung aus. Preis und Raýmann erhielten einmal beim Behandeln dieses Salzes mit etwas verdünnter Mutterlauge ein Hydrat, das ungefähr der Formel $PbCr_2O_7 \cdot 2H_2O$ entsprach.

Elbs und Nübling[937]) erhielten Bleibichromat in braunroten Kristallnadeln beim längeren Stehen einer Anodenflüssigkeit, die bei der Elektrolyse einer Chromsäurelösung (130 g CrO_3 in 100 ccm H_2O) mit Bleielektroden entstanden war.

Bleiformiat, $Pb(HCOO)_2$, kristallisiert nach Heußer[488]) in glänzenden rhombischen Säulen oder Nadeln vom spez. Gew. 4,56[489, 490]). Die Löslichkeit beträgt nach Barfoed[491]) bei 16° 16 g, bei 100° 180 g/1000 g Wasser; doch ist zu bemerken, daß aus der siedenden Lösung Ameisensäure verdampft, so daß die letztere Zahl kaum Anspruch auf große Genauigkeit hat. Die Lösung des Salzes ist danach — jedenfalls bei höherer Temperatur — merklich hydrolytisch gespalten. Eine ältere Löslichkeitsangabe von Arvidson, nach der die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend größer sein soll (ca. 30 g) ist nach Barfoed vielleicht durch einen Druckfehler entstellt. — Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen auf 190° nach



$$Pb(HCO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$$ [492]).

Lösungen des Formiats lösen erhebliche Mengen von Bleioxyd unter Bildung basischer Salze auf.

Bleiformiat und Bariumformiat vermögen Mischkristalle zu bilden. Ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser bei 25⁰ sind aus der folgenden Tabelle (Fock[764]) zu ersehen.

Mol-Proz. Pb-Salz in der festen Phase	0,0	1,72	5,29	11,94	24,81	56,54	100,0
g $Pb(HCO_2)_2$/l	—	1,104	2,803	5,309	11,42	23,11	28,35
g $Ba(HCO_2)_2$/l	28,54	28,65	28,90	32,24	29,29	28,13	—
Mol-Proz. Pb-Salz in der Lösung	0,00	0,29	0,74	1,24	2,91	5,92	100
Spez. Gew. d. Lösung	1,2204	1,2213	1,2251	1,2529	1,2341	1,2355	1,0911.

Basische Salze[491]). $Pb(CHO_2)_2 \cdot PbO$, farblose, glänzende, mitunter etwas gelbliche Kristalle; es wird u. a. durch Auflösen von Bleioxyd in der gesättigten Lösung des neutralen Salzes erhalten. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 17 g, bei 100⁰ 100 g/1000 g H_2O. Die Lösung reagiert stark alkalisch.

$Pb(CHO_2)_2 \cdot 2PbO$ wird durch Auflösen von Bleioxyd in einer Lösung des neutralen Salzes, die auf 1 Teil Salz ca. 60—70 Teile Wasser enthält, und Einengen der Lösung gewonnen. Weiße, seideglänzende, nadelförmige Kristalle. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 40 g bei gewöhnlicher Temperatur und 135 g/1000 g H_2O bei 100⁰.

$Pb(CHO_2)_2 \cdot 3PbO$ entsteht beim längeren Kochen einer einigermaßen starken Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem PbO. Man erhält ein Gemisch des basischen Salzes mit Bleioxyd. Löslichkeit ca. 10 g/1000 g H_2O bei gewöhnlicher Temperatur.

Sämtliche Bleiformiate sind im Gegensatz zu den Bleiacetaten und höheren Homologen in Alkohol schwer löslich und werden aus ihrer wäßrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt.

Ältere Angaben über ein basisches Bleiformiat siehe bei Berthelot[493]).

Bleiformiat-Bleiacetat, $Pb_2(C_2H_3O_2)_3(CHO_2) \cdot 2H_2O$, kristallisiert aus der heißen Lösung der Einzelsalze beim Erkalten oder beim Zusatz von Alkohol in Nadeln aus[525]).

Bleiformiat-Bleinitrat, $3Pb(CHO_2)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, rhombische, in Wasser schwer lösliche Tafeln[104]).

Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ (M.-G.$_{anh.}$ = 335,14) war schon im 15. Jahrhundert bekannt. Es wird am vorteilhaftesten durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt; es bildet sich auch aus dem Metall und Essigsäure bei Zutritt der Luft. Das spez. Gew. des Hydrats ist 2,50[502]), das des Anhydrids 3,251. Es kristallisiert in farblosen monoklinen Kristallen[503, 504]) (Achsenverhältnis a:b:c = 2,1791:1:2,4790; Achsenwinkel 70⁰ 12′) und ist dem Kristallbau nach isomorph mit Barium- und Zinkacetat.

Die Wasserabgabe des Salzes verläuft ohne Zwischenstufe bis zum Anhydrid; denn die Dampfspannung bleibt nach Beobachtungen von Müller-Erzbach[102]) bis zur völligen Wasserabgabe konstant. Die Originalangaben von Müller-Erzbach enthalten nur die relativen Dampfdrucke des Hydrats; wir berechnen aus ihnen die folgenden absoluten Dampfdrucke:

t⁰	12,5	15,8	18,3	20,9	21,3	30,1⁰
mm Hg	2,92	4,29	5,32	6,81	7,14	14,91.

Das Hydrat schmilzt bei 75⁰; es verliert bei 100⁰ neben Wasser auch Säure; das wasserfreie Salz schmilzt gegen 280⁰. Bei stärkerem Erhitzen gibt

es erst Essigsäure, dann CO_2 und Aceton ab und läßt schließlich pyrophorisches Blei zurück[506]).

Bleiacetat schmeckt zuerst intensiv süß, hinterher aber unangenehm zusammenziehend metallisch; es wirkt in größeren Dosen sehr giftig.

Bleiacetat macht organische Körper leicht verbrennlich; tränkt man Papier damit und entzündet es nach dem Trocknen, so verbrennt es wie Zunder. Vielleicht beruht dies auf intermediärer Bildung von pyrophorischem Blei (s. o.).

Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes bei der Bildung aus den Elementen beträgt 232,6 Cal[507]).

Wäßrige Lösung. Bleiacetat ist äußerst wasserlöslich. 100 g Wasser lösen bei

25^0	40^0	100^0
50	100	200 g Salz[508, 509]).

S. auch Fox[979]) S. 737.

Bei der Auflösung eines Moles anhydrischen Salzes in 440 Mol Lösungswasser bei 16^0 werden +1,4 Cal frei[523]); die Lösungswärme des kristallwasserhaltigen Salzes in 240 Mol Wasser bei 11^0 beträgt —5,5 Cal[523]), in 800 Mol Wasser —6,14 Cal[524]).

Die Dichten der wäßrigen Lösungen betragen nach Gerlach[510])

Proz.	4,29	8,58	12,86	17,15	21,44	25,73	30,01
d^{15}_{15}	1,0319	1,0654	1,1010	1,1384	1,1784	1,2211	1,2669

Proz.	34,30	38,59	42,88
d^{15}_{15}	1,3163	1,3695	1,4271

(Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Gehalt an wasserfreiem Salz.)

Die Dampfdruckerniedrigungen in Lösungen des Acetats betragen nach G. Tammann[517]) bei 100^0:

Mol/1000 g H_2O	0,5	1	2	3	4	5	6
Δ	8,0	14,1	23,3	33,0	41,8	50,2	59,3 mm Hg

Das Refraktionsäquivalent für die A-Linie in der 24,8 proz. Lösung ist 64,87 (berechnet nach der (n — 1)-Formel) (Gladstone[518])).

Für die Gefrierpunktserniedrigung in wäßrigen Lösungen liegen folgende Messungen vor, von denen die 4. von Raoult[519]), die anderen von Kahlenberg[520]) stammen.

	g $Pb(C_2H_3O_2)_2$/1000 g H_2O	Mol/1000 g H_2O	Δ
1.	78,18	0,241	$0,54^0$
2.	39,09	0,1203	0,34
3.	19,545	0,0601	0,20
4.	10,0	0,0308	0,068
5.	9,772	0,0301	0,13

Es ist befremdlich, daß die Raoultsche Zahl für Δ nur ungefähr $^1/_2$ mal so groß ist, als man nach den Kahlenbergschen Messungen erwarten sollte. Es ist — namentlich für die konzentrierteren Lösungen — nicht statthaft, aus den Δ-Werten einfach unter Annahme glatter ternärer Dissoziation die Ionisationsgrade zu berechnen, wie dies Kahlenberg tut. Jedenfalls verläuft die Ionisation des Bleiacetats wie die anderer ternärer Bleisalze in zwei Stufen. PbAc·Ac′ dürfte als relativ starker binärer Elektrolyt aufzufassen sein, dessen

Ac'-Ionisation die Spaltung des schwachen Elektrolyten PbAc˙ in Pb˙˙ und Ac' stark zurückdrängt.

In der Tat führen die Werte der Äquivalentleitfähigkeiten wäßriger Bleiacetatlösungen zu abnorm niedrigen Ionisationsgraden $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$, wenn man $\Lambda_\infty = u_{1/2 Pb^{\cdot\cdot}} + v_{Ac'}$ setzt. Die folgende Tabelle enthält Messungen von Trey[521]), Ley[946]) und Noyes und Whitcomb[659]) für 25°:

v	Λ	100 α	v	Λ	100 α
2	11,73	10,4	48	44,89	39,8
3	13,99	12,4	64	46,98	41,7
4	16,47	14,6	128	57,40	50,9
8	22,45	19,9	192	69,94	62,0
12	26,05	23,1	256	68,23	60,5
20	32,00	28,4	512	79,09	70,1
32	37,63	33,4	1024	89,29	79,2

Für 23° liegen Messungen von Jäger[522]) vor.

Auf die geringe Ionisation des Bleiacetats führen Noyes und Whitcomb die Löslichkeitserhöhungen zurück, die Bleisalze, insbesondere das Sulfat in Acetatlösungen, erfahren (vgl. beim Sulfat S. 699).

Nehmen wir an, daß die Ionisierung in den konzentrierteren Lösungen wesentlich binär nach $PbAc_2 = PbAc^{\cdot} + Ac'$ verläuft, so berechnet sich z. B. für v = 20 entsprechend einer Verdünnung von v = 40 l für 1 $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus den obigen Messungen ein Dissoziationsgrad von ca. 70 Proz., wenn man die Wanderungsgeschwindigkeit des PbAc˙-Ions schätzungsweise etwas kleiner als diejenige des Pb˙˙-Ions, also etwa 50, mithin Λ_∞ etwa gleich 91 setzt.

Eine Berechnung der Ionisationsgrade für die verdünntesten Lösungen kann schon wegen der zu erwartenden Hydrolyse keinesfalls zu exakten Ergebnissen führen.

Über die Leitfähigkeit von Bleiacetatlösungen in Gegenwart von Glucose und die Beeinflussung der Birotation der Glucose durch Gegenwart von Bleiacetat s. bei Trey[521]).

Daß die Konzentration an Pb˙˙-Ionen in den Bleiacetatlösungen eine auffallend geringe ist, wurde auch mehrfach auf Grund von Potentialmessungen konstatiert. So fand Conrad[929]) das Potential einer Bleielektrode in 1 äq.-n-Bleiacetatlösung zu —0,48 gegen die Normal-Kalomelelektrode, während das (Äq.-)Normalpotential des Bleis —0,41 (Lewis[927])) beträgt. Danach scheint die Bleiionenkonzentration in dieser Lösung nur von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} zu sein. Über den Fortschritt der Ionisation beim Verdünnen geben Messungen von Labendzinski[928]) einigen Aufschluß. Er fand die Potentiale der Konzentrationsketten

1 : 0,1 äqu.-n zu 10 Millivolt
0,1 : 0,01 „ 15 „

während der theoretische Wert für völlige Ionisation (einschließlich des Diffusionspotentials) 0,30 beträgt. Danach ergeben sich folgende relativen Pb˙˙-Ionenkonzentrationen:

Äq.-Konz. des Salzes	1	0,1	0,01
[Pb˙˙]	7	3	(1)

Ob diese geringen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen nur auf das geringe Dissoziationsvermögen des Bleiacetats zurückzuführen sind, scheint recht zweifelhaft. Wahrscheinlicher ist es wohl, daß in diesen Lösungen eine erhebliche Selbstkomplexbildung auftritt. Auf ein hohes Komplexbildungsvermögen des Bleiacetats deuten nicht nur die zahlreichen in festem Zustande isolierten Doppelverbindungen (s. u.), sondern auch die großen Löslichkeitserhöhungen, welche Bleisalze in Acetatlösungen zeigen. So fand z. B. Conrad, daß Bleichlorid

in reinem H_2O	zu $^1/_{18}$ äq.-n	
„ $^1/_{10}$n-Na-Acetat	„ $^1/_{11}$	„
„ 1 n- „	„ $^1/_3$	„

löslich ist. Vgl. dagegen die Auffassung von Noyes und Whitcomb[659]), s. S. 699.

Die Löslichkeit des Bleiacetats (mit $3H_2O$) in Alkohol wird für 25^0 zu 3,3 g, für 100^0 zu 100 g/100 g Lösungsmittel, in Glyzerin für 15^0 zu 20,0 g in 100 g Lösungsmittel angegeben[509]).

Basische Acetate. Bleiacetatlösungen vermögen durch Hydrolyse oder durch Auflösung von Bleioxyd basische Verbindungen zu bilden. Beim Auflösen des Oxyds steigt die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktsdepression der Lösung[526]).

Die alkalisch reagierenden Lösungen werden Bleiessig genannt und finden u. a. in der Medizin Verwendung.

Die Zahl der beschriebenen basischen Salze ist sehr groß. Doch machen die angegebenen Darstellungsmethoden es in vielen Fällen äußerst zweifelhaft, ob diese Produkte einheitliche Stoffe waren. Die Diskussion über die Individualität der einzelnen angegebenen Verbindungen ist schon frühzeitig eröffnet worden; doch wurde eine Untersuchung dieser Frage mit modernen Hilfsmitteln bisher noch nicht publiziert.

Nach Löwe[529]), auf dessen Publikation bezüglich der älteren Literatur verwiesen sei (s. ferner [526, 527, 528])), existieren nur zwei basische Verbindungen, $Pb(C_2H_3O_2)OH$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$, während die übrigen Produkte als Gemische dieser Verbindungen miteinander oder mit dem neutralen Salz anzusehen sind.

$Pb(C_2H_3O_2)OH$ wird durch Behandeln von Bleioxyd mit überschüssiger Bleiacetatlösung erhalten (1 Mol des ersteren mit mindestens 1 Mol des letzteren) oder durch unvollständige Zersetzung von neutralem Acetat mit Ammoniak oder Alkalien oder durch Auflösen des folgenden Salzes in einer Lösung des neutralen Acetats.

$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$ wird erhalten durch Behandeln von Bleiacetatlösung mit einem Überschuß des Oxyds oder durch Eingießen einer Lösung von Bleiacetat in überschüssige Ammoniaklösung[529]).

Komplexsalze. Bleiacetat besitzt eine große Tendenz zur Komplexbildung. So lösen sich z. B. die Bleihaloide leicht bei Acetatzusatz auf. Die unvollständige Fällung des Bleis durch CO_2 aus konzentrierten Bleiacetatlösungen deutet ebenfalls auf geringe Ionisation oder Komplexbildung und ist wohl nur zum Teil dem Anwachsen der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration während der Fällung zuzuschreiben (vgl. S. 724).

Auf Komplexbildung deutet auch die Löslichkeitserhöhung, die Bleiacetat durch Kaliumacetat erfährt (J. J. Fox[979])):

Zusammensetzung von 100 Teilen ges. Lösung			Mol/1000 Mol H_2O	
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	$KC_2H_3O_2$	H_2O	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	$KC_2H_3O_2$
38,05	13,87	48,06	43,90	52,97
36,91	15,40	47,69	42,88	59,25
35,80	0	64,10	31,03	0

Im folgenden sind die in fester Form beschriebenen Doppelsalze des Bleiacetats aufgeführt:

Natriumbleiacetat, $NaC_2H_3O_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Monokline Kristalle (Achsenverhältnis a:b:c = 0,4764:1:0,5298; Achsenwinkel = $85^0\ 23'$) s. Rammelsberg[505]).

Halogenkomplexsalze. Bleiacetat verbindet sich beim Erhitzen mit Bleihaloiden und Essigsäure auf 180^0 zu Doppelsalzen von der Zusammensetzung $C_2H_3O_2Pb(Cl, Br, J)$, die monokline Kristalle bilden. Die Verbindung $C_2H_3O_2PbCl$ ist schwer, aber unzersetzt in Eisessig löslich; beim Behandeln mit Wasser zerfällt sie in Bleichlorid und das in Wasser leicht lösliche Salz $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot ClPbC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, welches kristallisiert und durch Eisessig wieder in $C_2H_3O_2PbCl$ übergeführt wird[531]). Letzteres Salz ist neuerdings auch durch Einwirkung von wäßriger Bleiacetatlösung auf Bleichlorid erhalten worden (Angabe des H_2O-Gehaltes fehlt)[136]).

Durch Einwirkung von $PbCl_2$ auf eine eisessigsaure, bzw. wäßrige Lösung des Acetats erhielt White[553]) die Verbindungen $PbClC_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2$ und $PbClC_2H_3O_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$.

White und Nelson[136]) konnten das von Carius[531]) beschriebene Jodacetat $PbJC_2H_3O_2$ nicht wieder gewinnen; vielmehr soll durch Einwirkung von Bleiacetat und Essigsäure auf PbJ_2 ein Produkt von der Formel $5PbJC_2H_3O_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$ entstehen; um ein chemisches Individuum scheint es sich hier nicht zu handeln.

$PbJ(C_2H_3O_2) \cdot NaC_2H_3O_2 \cdot {}^1/_2C_2H_4O_2$. Flache, rhombische, weiße Platten, die bei 90^0 schwach gelblich, bei $95—100^0$ orangerot werden, bei $124—125^0$ unter teilweiser Zersetzung schmelzen[138]).

$PbJ(C_2H_3O_2) \cdot KC_2H_3O_2$. Wird erst bei 205^0 schwach gelb und schmilzt bei $208—208,5^0$. Aus der Mutterlauge kristallisiert das Doppeljodid $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$[138]).

$PbJ(C_2H_3O_2) \cdot NH_4C_2H_3O_2$ bildet rhombische Prismen; Schmelzpunkt (unter Zersetzung) $166—167^0$. Aus der Mutterlauge wurde Ammoniumbleijodid $NH_4PbJ_3 \cdot 2H_2O$ erhalten[138]).

$5PbJ(C_2H_3O_2) \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$, monokline Kristalle[136]).

Bleithiosulfat-Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbS_2O_3$. Ein Niederschlag von Bleithiosulfat löst sich in Natriumacetat und Essigsäure; nach einiger Zeit scheidet sich das obige Salz in feinen, weißen Nadeln ab[161]).

Bleioxalat, PbC_2O_4, ist ein schwerer, in Wasser und Essigsäure schwer löslicher Niederschlag. Bei Luftabschluß auf 300^0 erhitzt, zersetzt es sich im Sinne der Gleichung $2PbC_2O_4 = 3CO_2 + CO + Pb_2O$[194]).

Die Löslichkeit in Wasser schätzt Böttger[204]) aus der Leitfähigkeit zu $0,61\ 10^{-5}$ · Mol/l für $19,95^0$, Kohlrausch[476]) zu

	0,52	0,54	$0,581 \cdot 10^{-5}$ · Mol/l
bei t =	$15,77^0$	18^0	$22,0^0$

Für 25⁰ geben Böttger und Pollatz[884]) die Löslichkeit zu
0,0025 g/l (gewichtsanalytische Bestimmung)
0,0018 g/l (Leitfähigkeit)
an. Das Oxalat ist in $^1/_2$n-Essigsäure nicht löslicher als in reinem Wasser, in $^1/_{10}$n-NH_3 etwa zweimal so stark. Ammoniumsalze, insbesondere das Tartrat lösen stärker. Es scheint also eine ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung mit $NH_4^{\cdot}$-Ionen zu bestehen.

Mit Sulfat- und Chloridlösungen setzt sich das Oxalat bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend seiner Schwerlöslichkeit nur wenig um. Bei höherer Temperatur reagieren namentlich Kaliumsulfatlösungen mit dem Oxalat leichter (H. Cantoni und L. Maurie[495])).

Bleioxalat erleidet in Berührung mit Wasser langsame Zersetzung; durch Hydrolyse bildet sich etwas freie Oxalsäure, die an der Luft oxydiert wird.

Basische Salze. Nach Strömholm[228]) vermag sich durch Einwirkung von Oxalat auf Bleihydroxyd oder von Natronlauge auf Bleioxalat nur ein basisches Salz von der Formel $7PbO \cdot 3PbC_2O_4 \cdot aq(?)$ zu bilden. Pelouze[106]) erwähnt ein basisches Salz $2PbO \cdot PbC_2O_4$.

Folgende Komplexsalze werden angegeben: $PbC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 2^1/_2H_2O$ [105]) ist ein schwerer, kristallinischer Niederschlag, der durch Versetzen des neutralen Bleioxalats mit überschüssigem Kaliumoxalat gewonnen wird.

Mit Bleinitrat entstehen die Verbindungen $PbC_2O_4 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ und $PbC_2O_4 \cdot 3Pb(NO_3)_2 \cdot 2PbO \cdot 3H_2O$ [106]).

Bleitartrat, weinsaures Blei, $PbC_4H_4O_6$, wird durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Weinsäure als Kristallpulver erhalten, das nur wenig in Wasser, aber infolge Bildung von sauren oder komplexen Salzen leicht in Weinsäure, Alkalien und Ammoniumsalzen löslich ist. Die Löslichkeit in Wasser beträgt stark verschieden von Partheil und Hübner[935]) gegen Cantoni und Zachoder[934])

bei t⁰	18	25[935])	35	40	50	60	70	80	85[934])
mg $PbC_4H_4O_6$/l	100	108	10,5	15	26	30,5	32	38	54

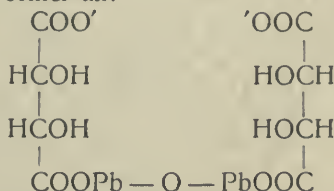
100 g Alkohol (spez. Gew. 0,8092, ca. 95 Proz.) lösen nach Partheil und Hübner[935]) 2,8 mg $PbC_4H_4O_6$ bei 18⁰
3,15 „ $PbC_4H_4O_6$ „ 25⁰.

Das spez. Gew. des Salzes ist 3,871 (Rose). Kocht man seine Lösung in Ammoniak längere Zeit, so bildet sich das Salz $Pb_2C_4H_2O_6 \cdot H_2O$ [496]), welches auch durch 8—12stündiges Kochen von Bleiacetat mit Weinstein zu erhalten ist[498]). Es ist praktisch völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure und Ammonsalzen, wird aber von KOH leicht gelöst. Bei 130⁰ gibt es sein Kristallwasser ab[499]). Kocht man Bleiacetat mit Weinstein nur 3—4 Stunden, so soll sich das Salz $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$ abscheiden (Frisch[961])).

Auch die den beiden vorgenannten Salzen entsprechenden traubensauren Salze sind bekannt.

Bleitartrat ist in Alkalien unter Komplexbildung löslich; umgekehrt löst sich auch Bleioxyd in Alkalitartraten. Kahlenberg und Hillger[947]), sowie insbesondere Kahlenberg[520]) haben das Kaliumbleikomplexsalz einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Potentialmessungen ergaben, daß die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration der alkalischen Bleitartratlösungen sehr klein (ca. 10^{-7}), die Komplexbildung also eine weitgehende ist. Durch Schwefelwasserstoff ist jedoch das Blei noch fällbar. Die Drehung der Rechtstartrate wird durch Auflösung von Bleioxyd in verdünnten Lösungen in eine Linksdrehung um-

gewandelt. Dem komplexen Blei-d-tartrat-Ion ist also Linksdrehung zuzuschreiben. Kahlenberg nimmt auf Grund von Gefrierpunktsmessungen für das komplexe Ion die Formel an:

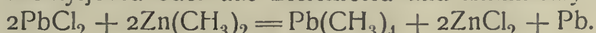


Das mesoweinsaure Salz, $Pb(C_4H_4O_6) \cdot H_2O$, fällt nach Dessaignes[500]) in deutlichen glänzenden Kristallen, nach Przybytek[501]) jedoch als amorpher Niederschlag aus. Es läßt sich bei 100° rasch entwässern.

Verbindungen des vierwertigen Bleis, Plumbiverbindungen.

Plumbiorganoverbindungen. Von besonderem Interesse ist die Entstehungsweise dieser Verbindungen; sie können sämtlich aus Plumboverbindungen entstehen, und zwar unter Bedingungen, welche die Bildung einer Plumboorganoverbindung erwarten lassen. Statt dessen tritt eine innere Oxydation-Reduktion ein, $2Pb^{II} \longrightarrow Pb + Pb^{IV}$, die zur Abscheidung von metallischem Blei führt. Man ersieht daraus, daß die Tendenz des Bleis, in die vierwertige Stufe überzugehen, recht groß ist, sofern nur die entstehende Plumbiverbindung keine Neigung zur Ionenbildung besitzt.

Bleitetramethyl, $Pb(CH_3)_4$, entsteht nach Cahours[674, 675]) aus Bleinatrium und Methyljodid oder aus Bleichlorid und Zinkmethyl:

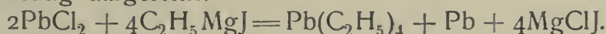


$$2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + 2ZnCl_2 + Pb.$$

Es ist eine bei 110° siedende Flüssigkeit, vom spez. Gew. 2,034 bei 0°[676]).

Bleitrimethylhalogenverbindungen, $Pb(CH_3)_3R)$ (worin R=Cl, Br, J), wurden ebenfalls von Cahours dargestellt. Sie bilden wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Nadeln.

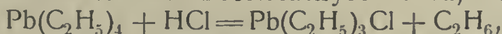
Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, wird durch Umsetzung von Bleichlorid mit Zinkäthyl[677, 678]), oder nach Pfeiffer und Truskier[186]) mit Hilfe der Grignardschen Reaktion aus Jodäthyl, Magnesium und Bleichlorid in ätherischer Lösung dargestellt:



$$2PbCl_2 + 4C_2H_5MgJ = Pb(C_2H_5)_4 + Pb + 4MgClJ.$$

Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl, das im wesentlichen aus Bleitetraäthyl besteht. Die Verbindung ist sehr zersetzlich und läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren. Siedepunkt unter 190 mm bei 152°. Spez. Gew. 1,62. Die Schmelzpunktserniedrigung des Äthylenbromids durch Bleitetraäthyl untersuchte Ghira[681]). Aus dem Brechungsvermögen des Bleitetraäthyls berechnet Ghira die Molekularrefraktion des vierwertigen Bleis zu 33,75 (A-Linie, n-Formel).

Mit HCl-Gas bildet es leicht Bleitriäthylchlorid, $Pb(C_2H_5)_3Cl$:



$$Pb(C_2H_5)_4 + HCl = Pb(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6,$$

das in weißen, in Alkohol und Äther leicht löslichen Nadeln kristallisiert[186, 677, 679, 680]). Es ist als Salz einer Base, des Bleitriäthyloxyds (Löwig[680]), Klippel[679])), anzusehen, welche aus der Jodverbindung[679, 680]) durch Silberoxyd oder aus dem Chlorid durch Destillation mit Kali in Freiheit gesetzt werden kann. Die Base kristallisiert in Nadeln, sie ist wenig wasserlöslich, reagiert stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an, ver-

seift Fette, bildet mit Salzsäure Nebel usw. Löwig und Klippel stellte zahlreiche, gut kristallisierende Salze dieser Verbindung dar.

Bleitriäthyl, $Pb_2(C_2H_5)_6$, wird von Löwig[680]) und Klippel[679]) beschrieben, ist aber nach Ghira[954]) aus der Literatur zu streichen.

Bleitriisoamyloxyd, $[Pb(C_5H_{11})_3]_2O$, und dessen Halogensalze sowie Bleitriisoamyl, $Pb_2(C_5H_{11})_6$ (?), sind von Klippel[679]) dargestellt worden.

Bleitetraphenyl, $Pb(C_6H_5)_4$ (Polis[682]), Werner und Pfeiffer[686]), Pfeiffer und Truskier[186])), entsteht durch Kochen von Brombenzol mit Bleinatrium und Essigäther oder mit Hilfe der Grignardschen Reaktion. Es bildet weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 224—225° und zu 222—224° angegeben wird. Die Bildung dieser Verbindung nach der Grignardschen Reaktion ist von K. A. Hofmann, Wölfl und Ebert zur Abtrennung des Bleis vom Radium D angewandt worden[684]). Durch kochende Salpetersäure wird es in das Nitrat $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2$ umgewandelt, welches sich von dem ebenfalls dargestellten Bleidiphenyloxyd herleitet. Auch zahlreiche andere Salze des letzteren sind bekannt (Polis).

Bleitetra-p-tolyl und Bleidi-p-tolylsalze stellte Polis[683]) analog den vorigen Verbindungen dar.

Nach Tafel[685]) entstehen Organobleiverbindungen auch bei der elektrolytischen Reduktion des Acetons an Bleikathoden.

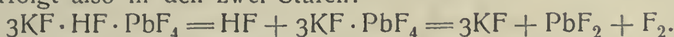
Bleitetrafluorid, Plumbifluorid, PbF_4 (M.-G. = 283,1) ist von Brauner[107]) dargestellt, allerdings noch nicht in reinem Zustande isoliert worden. Zur Darstellung wurde fein gepulvertes Kaliumhydrofluoroplumbat (s. u.) in kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Unter Entweichen von Fluorwasserstoff bildet sich eine klare, hellgelbe Lösung, die nach einiger Zeit schwere, durchdringend riechende Dämpfe (vielleicht etwas gasförmiges Tetrafluorid enthaltend) abgeben. Allmählich wandelt sich die Flüssigkeit in eine zitronengelbe Gallerte um, die wahrscheinlich eine kolloide Form des Tetrafluorids enthält. Beim Erhitzen auf 100—110° setzt sich ein schweres, gelbes Pulver — vermutlich eine dritte Modifikation des Tetrafluorids — am Boden des Gefäßes ab. Die Lösung enthält dann kein Blei mehr. Die gelbe Substanz gibt mit Wasser PbO_2 und macht aus Jodkalium Jod frei. Bei Versuchen, sie von anhaftender Schwefelsäure zu trennen, trat Zersetzung ein. Flußsäure löst die gelbe Substanz größtenteils unter Bildung von Fluorbleisäure auf. Ruff[936]) hält die Folgerung Brauners, das Tetrafluorid vermöge in drei Modifikationen aufzutreten, für zu weitgehend.

Fluorbleisäure erhält man in wäßriger Lösung durch Auflösen von Bleitetraacetat in starker Flußsäure, wobei Essigsäure entweicht. Die Lösung gibt auf Zusatz löslicher Fluoride die ihnen entsprechenden Fluoroplumbate. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich PbO_2 ab[107]). Der Konstitution des folgenden Salzes entsprechend müßte die Säure eine Orthofluorbleisäure, H_4PbF_8, sein.

Trikaliummonohydrofluoroplumbat, $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$, stellte Brauner[107]) durch Behandeln des frisch gefällten Oxyds $Pb_5O_7 \cdot 3H_2O$ (s. u. S. 750) mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und wäßriger Flußsäure oder durch Eintragen von bleisaurem Kalium in starke Flußsäure oder durch Umsetzung von Bleitetraacetat mit Kaliumhydrofluorid und Flußsäure dar. Man erhält zunächst Lösungen des Salzes, aus denen es beim Eindunsten im Vakuumexsikkator in langen, nadelförmigen Kristallen gewonnen wird; letztere

sind isomorph mit den Kristallen der analogen Stanniverbindung, welche Marignac beschrieben hat.

Das Salz ist an trockner Luft beständig[107, 936]), in Berührung mit feuchter Luft oder mit Wasser zersetzt es sich hydrolytisch unter Abgabe von 5HF. Auch bei 100—110° ist es noch beständig. Bei höherer Temperatur wird jedoch langsam Fluorwasserstoff abgegeben. Bei Temperaturen unterhalb der Rotglut des Platins entwickelt es, im Platinröhrchen erhitzt, Fluorgas. Die Zersetzung erfolgt also in den zwei Stufen:



$$3KF \cdot HF \cdot PbF_4 = HF + 3KF \cdot PbF_4 = 3KF + PbF_2 + F_2.$$

In dieser Reaktion entdeckte Brauner den ersten verläßlichen chemischen Weg, um freies Fluor darzustellen.

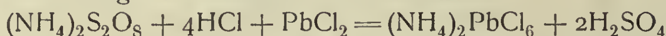
Das entsprechende Ammoniumsalz hat Ruff[936]) dargestellt.

Bleitetrachlorid, Plumbichlorid, $PbCl_4$ (M.-G. = 348,94). Diese Verbindung ist zuerst von allen anorganischen Plumbisalzen isoliert worden. Ihre Existenz ist lange vor ihrer eigentlichen Darstellung vermutet worden. Schon Millon[688]) machte die Beobachtung, daß Bleisuperoxyd, in kalter konzentrierter Salzsäure gelöst, Chlor zu absorbieren vermag. Sobrero und Selmi[689]) stellten fest, daß eine kalte, chlorgesättigte Chlornatriumlösung größere Mengen von $PbCl_2$ auflösen kann. Rivot, Beudant und Daguin[690]) behaupteten, beim Eindunsten einer Lösung von Bleisuperoxyd in konzentrierter Salzsäure ein Gemisch von Bleidi- und -tetrachlorid erhalten zu haben. Nicklès[691]) bestritt jedoch die Darstellbarkeit eines kristallisierten Tetrachlorids; er konstatierte die Bildung einer Lösung des Tetrachlorids beim Chlorieren von Bleidichlorid in Gegenwart einer konzentrierten Lösung eines Alkalichlorids oder des Calciumchlorids. Ditte[692]) zeigte, daß an Stelle der Chloridlösung auch konzentrierte Salzsäure treten kann. Nikoljukin[693]) gelang es, das Chlorammonium-Doppelsalz des Bleitetrachlorids in fester, allerdings, wie Classen und Zahorski[694]) (s. daselbst auch nähere Angaben über die oben zitierte ältere Literatur), zeigen, stark verunreinigter Form darzustellen. H. Friedrich[108]) endlich isolierte das Bleitetrachlorid. Er stellte durch Einleiten von Chlor in Salzsäure, die suspendiertes Dichlorid enthielt, eine Lösung des Tetrachlorids dar und schied aus ihr durch Zusatz von Chlorammonium das Doppelsalz ab. Beim Eintragen des letzteren in gekühlte Schwefelsäure findet eine kräftige Reaktion statt, Chlorwasserstoff entweicht und es scheidet sich eine schwere gelbe Flüssigkeitsschicht, das Tetrachlorid, ab.

Bleitetrachlorid ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft raucht und sich in $PbCl_2$ und Cl_2 zersetzt. Unter konzentrierter Schwefelsäure hält sie sich gewöhnlich in der Kälte längere Zeit, zersetzt sich jedoch mitunter; bei 105° tritt explosionsartige Zersetzung ein. Das spez. Gew. der Flüssigkeit ist 3,18 bei 0°. Bei etwa —15° erstarrt $PbCl_4$ zu einer kristallinischen gelblichen Masse. Mit wenig Wasser entsteht in der Kälte ein Hydrat, das sehr leicht zersetzlich ist, durch viel Wasser bildet sich PbO_2 und HCl. Mit einer kleinen Menge gekühlter Salzsäure entsteht eine gelbe kristallinische Verbindung, vielleicht H_2PbCl_6. Eine Lösung dieser Verbindung, der Plumbichlorwasserstoffsäure, erhielten Elbs und Nübling[937]) durch Elektrolyse von Salzsäure (spez. Gew. 1,18) mit Bleianoden. Beständiger als diese Säure und das freie Plumbichlorid sind die folgenden Komplexsalze.

Ammoniumplumbichlorid, $(NH_4)_2PbCl_6$. Die Darstellung dieser Verbindung nach Friedrich ist bereits oben angegeben. Nikoljukin[693]) ließ kalte Salzsäure auf Bleisuperoxyd einwirken; durch Zusatz von Chlorammo-

nium zur Lösung fällte er das Doppelsalz. Classen und Zahorski[694]) behandelten Bleichlorid mit rauchender Salzsäure und Chlor unter Druck und fällten mit Chlorammonium; das Produkt entsprach jedoch der Formel $5NH_4Cl \cdot 2PbCl_4$; vermutlich war es mit etwas Ammoniumchlorid vermengtes Doppelsalz. Elbs und Nübling[937]) fällten das Salz in schönen Kristallen durch Zusatz von 10proz. Chlorammoniumlösung zu ihrer auf elektrolytischem Wege gewonnenen Lösung von Plumbichlorwasserstoffsäure. Seyewetz und Trawitz[180]) empfehlen die Umsetzung von Ammoniumpersulfat in salzsaurer Lösung mit Bleichlorid oder Bleisulfat



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 4HCl + PbCl_2 = (NH_4)_2PbCl_6 + 2H_2SO_4$$

oder pastenförmiges Bleisuperoxyd in kalte Salzsäure einzutragen und mit NH_4Cl zu fällen[182]).

$(NH_4)_2PbCl_6$ kristallisiert nach Elbs und Nübling in zitronengelben Oktaedern, isomorph mit Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$. Das reine Salz hält sich an feuchter Luft. Mehrere Stunden auf 115° erhitzt, erleidet es keine merkliche Zersetzung. Nach Wells[696]) liegt der Zersetzungspunkt des Salzes bei 225°. 100 ccm 20proz. Salzsäure lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,25 g des Salzes. Seyewetz und seine Mitarbeiter[180]) haben es zur Chlorierung aromatischer Verbindungen benutzt.

Kaliumplumbichlorid, K_2PbCl_6, ist unbeständiger als die übrigen bekannten Komplexsalze des Bleitetrachlorids. Sein Zersetzungspunkt liegt nach Wells bei 190°. Es kristallisiert in gelben Oktaedern, isomorph mit dem analogen Pt-Salz (Elbs und Nübling).

Rubidiumplumbichlorid, Rb_2PbCl_6, und Cäsiumplumbichlorid, Cs_2PbCl_6, wurden von Wells[696]) dargestellt. Sie kristallisieren ebenfalls in Oktaedern. Ihre Zersetzungstemperatur liegt bei ca. 280°.

Chinolinplumbichlorid, $(C_9H_7NH)_2PbCl_6$, entsteht beim Zusatz von Chinolinchlorhydrat zur Lösung der Plumbichlorwasserstoffsäure. Gelbe Kristalle, die selbst auf 120° erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen. Beim Erwärmen färbt sich das Salz tief orange; diese Färbung bleibt noch einige Zeit nach dem Abkühlen erhalten. Bei 72° ist es noch haltbar. 100 ccm 20proz. Salzsäure lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,10 g des Salzes (Classen und Zahorski[694]), Elbs und Nübling[937])).

Pyridinplumbichlorid, $(C_5H_5NH)_2PbCl_6$, bildet gelbe Kristallnadeln. Es ist etwas weniger beständig als das Ammoniumsalz. 100 ccm 20proz. Salzsäure lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,2 g des Salzes[694]). Bei 68° erleidet es noch keine merkliche Zersetzung[694, 937]).

Die beschriebenen Doppelverbindungen lösen sich in wenig Wasser etwas auf; die gelbe Lösung zersetzt sich in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung von unterchloriger Säure, Chlor und Plumbosalz. Beim Übergießen mit viel Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein. Man erhält zunächst eine klare, tiefbraune Lösung, die jedenfalls Hydrate des Superoxyds enthält, dann scheidet sich ein Niederschlag von PbO_2 ab.

Bleitetrachlorid-Ammoniak-Verbindungen. Nach Matthews[109]) erhält man durch Behandeln einer Chloroformlösung von $PbCl_4$ mit Ammoniak, je nach der Konzentration orangegelbe bis weiße Niederschläge von $PbCl_4 \cdot 2NH_3$ bzw. $PbCl_4 \cdot 4NH_3$. Ebenso entstehen nach demselben Autor luftbeständige Niederschläge mit organischen Aminbasen; letztere werden durch Feuchtigkeit, Alkalien und Hitze zerstört.

Bleitetrabromid, Plumbibromid, ist als solches nicht bekannt. Bleibromid, Bromkalium und Brom geben eine dunkelrote, äußerst zersetzliche Verbindung, deren qualitatives Verhalten für die Bildung einer Plumbiverbindung spricht[108]. Doch ist neben dem hohen Oxydationspotential von $Pb^{....}$ das Br'-Ion noch weniger existenzfähig als Cl'. Dagegen gelang es Classen und Zahorski[694]) durch Umsetzung von Chinolinplumbichlorid mit gesättigter Bromkaliumlösung das Doppelsalz

Chinolinplumbibromid, $(C_9H_7NH)_2PbBr_6$, ein schweres, zinnoberrotes Pulver, darzustellen. Durch Alkohol wird der Verbindung Brom entzogen. Elbs und Nübling[937]) glauben, daß sie nicht als ein Salz des vierwertigen Bleis, sondern als ein Bromadditionsprodukt des Plumbosalzes, $2C_9H_7NHBr \cdot PbBr_2 \cdot Br_2$, aufzufassen sei, da es nicht die kräftigen Oxydationswirkungen zeigt, die den Pb^{IV}-Verbindungen eigentümlich sind, doch könnte dies auf stärkerer Komplexität beruhen. Die Beobachtung von Classen und Zahorski, daß Alkalien beim Kochen mit dem Bromsalze einen bleisuperoxydhaltigen Niederschlag liefern, spricht für eine Pb^{IV}-Verbindung.

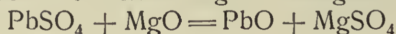
Eine bromwasserstoffsaure Lösung des Tetrabromids vermochten Elbs und Nübling durch Elektrolyse von Bromwasserstoffsäurelösung mit Bleianoden nicht zu erhalten.

Bleitetrajodid, Plumbijodid, ist als solches nicht bekannt und wäre nur bei starker Komplexität — wegen der großen Entladungstendenz von $Pb^{....} \longrightarrow Pb^{..}$ und $J' \longrightarrow J$ — existenzfähig. Das Chinolin-Doppelsalz, $(C_9H_7NH)_2PbJ_6$, stellten Classen und Zahorski durch Umsetzung des entsprechenden Chlorids mit Jodkalium dar. Es bildet braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln. Auch dieses Salz halten Elbs und Nübling nicht für ein Pb^{IV}-Jodid, sondern für ein Pb^{II}-Polyjodid.

Pyridinplumbijodid, $(C_5H_5NH)_2PbJ_6$. Graugrüner kristallinischer Niederschlag, der von Elbs und Nübling ähnlich wie die Chlorverbindung dargestellt wurde.

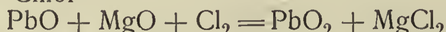
Bleisuperoxyd, Plumbioxyd, PbO_2 (M.-G. = 239,10), kommt als Schwerbleierz oder Plattnerit in Schottland vor. Es bildet sich bei der Elektrolyse von Bleilösungen an der Anode; ist die Lösung alkalisch[697, 698]), so erhält man ein kristallinisches Hydrat (H_2PbO_3) (s. S. 748), in saurer und neutraler Lösung hingegen das Anhydrid[699, 700, 701, 702]). Auf chemischem Wege erhält man es durch Einwirkung von Chlorwasser, Bromwasser, Hypochlorit auf Bleioxyd oder besser dessen Lösung in Alkalien, auf Mennige oder auf Bleisalze[689, 690, 703, 704, 705, 706]); ferner durch Behandeln von Mennige mit verdünnter Salpetersäure oder Alkalien (technische Darstellungsmethode, die auf der Weglösung des zweiwertigen Bleis aus Pb_3O_4 beruht); durch Lösen der Mennige in Eisessig unter mäßiger Erwärmung und Versetzen mit Wasser (Bildung von Tetraacetat und Hydrolyse!); durch Schmelzen von Bleiglätte mit Kaliumchlorat, durch Oxydation von PbO mit alkalischer Permanganatlösung oder Ferricyankalium; allgemein durch Hydrolyse der Plumbisalze; auch Ozon[710]), Wasserstoffperoxyd[711]) und Persulfate (letztere erst sekundär, s. beim Plumbopersulfat) liefern mit Bleisalzen das Peroxyd. Zur technischen Gewinnung ist u. a. auch ein elektrolytisches Verfahren[712]) vorgeschlagen worden, das im Prinzip jedoch auf die Reaktion zwischen Bleisalzen und Chlor oder Hypochlorit hinausläuft. Man suspendiert Bleioxyd in einer Kochsalzlösung und elektrolysiert. Das anodisch gebildete Chlor und Hypochlorit oxydieren das Bleioxyd oder richtiger das unter dem Einfluß des Alkalis gebildete Plumbit

zu Peroxyd, welches sich nicht an der Anode abscheidet, sondern im Innern der Lösung in sehr feiner Verteilung ausflockt. Neuerdings ist als brauchbares und ökonomisches Verfahren die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf Bleisulfat:



$$PbSO_4 + MgO = PbO + MgSO_4$$

und Behandeln mit Chlor



$$PbO + MgO + Cl_2 = PbO_2 + MgCl_2$$

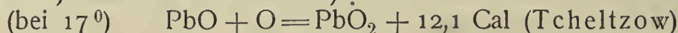
in Vorschlag gebracht worden[168]). Charakteristisch für alle diese Verfahren ist, daß sie sämtlich die unmittelbare Einwirkung des Oxydationsmittels auf fertiges (nicht erst frisch entstehendes) Bleioxyd vermeiden, da diese Reaktion nur wenig oder kein Superoxyd liefert.

Bleisuperoxyd findet technische Verwendung in der Zündholzindustrie. Über seine Rolle im Bleiakkumulator vgl. den Abschnitt „Bleiakkumulatoren".

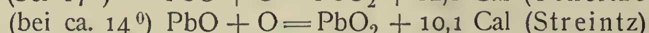
Die anodische Abscheidung des Bleis als PbO_2 wird zur quantitativen Bestimmung von Blei benutzt. Das Superoxyd muß zur Wägung bei 180° getrocknet werden, ist aber gewöhnlich auch dann noch ein wenig wasserhaltig. Hollard[166]) beobachtete jedoch, daß sich bei der Elektroanalyse mitunter noch sauerstoffreichere Produkte abscheiden als der Formel PbO_2 entspricht, die er als höhere Superoxyde betrachtet. Daher müssen bei der Berechnung des wahren Pb-Gehalts Korrekturen angebracht werden. Namentlich bei der Abscheidung aus verdünnten Lösungen sollen sich diese Abweichungen stark bemerkbar machen, und zwar an platinierten Platinelektroden mehr als an glatten.

Das natürlich vorkommende Bleisuperoxyd[713]) ist ein braunes oder graues kristallinisches Pulver, dessen Dichte zu 9,39 bis 9,45 angegeben wird. Das künstlich erhaltene bildet entweder braune, sechsseitige Tafeln mit gelbem Reflex oder feine Kristallschuppen. Die Angaben für das spez. Gew. schwanken zwischen 8,90 und 9,19.

Für die Bildungswärme des Superoxyds liegen Messungen von Tcheltzow[714]) und von Streintz[715]) vor:



(bei 17°) $PbO + O = PbO_2 + 12{,}1$ Cal (Tcheltzow)



(bei ca. 14°) $PbO + O = PbO_2 + 10{,}1$ Cal (Streintz)

entsprechend einer Bildungswärme von 62,4 bzw. 60,4 Cal bei der Entstehung aus den Elementen. Bleisuperoxyd besitzt metallische Leitfähigkeit für den elektrischen Strom[716, 717, 718]).

Löslichkeit. Bleisuperoxyd ist in reinem Wasser äußerst schwer löslich. Seine Löslichkeit wird jedoch durch Zusatz von Säuren erheblich gesteigert, mit denen es — gemäß seinen basischen Eigenschaften salzbildend — ins hydrolytische Gleichgewicht tritt. Bleisuperoxyd verhält sich durchaus wie ein Oxyd des vierwertigen Bleis. Es gibt daher mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd. Für die Löslichkeit in wäßriger Salpetersäure fand Cumming[939]) folgende Werte:

t = 25°

Mol HNO_3/l	5,30	7,50	9,20	9,20	11,50
Millimol Pb/l	0,104	0,416	0,84	0,77	1,56

Das gelöste Blei dürfte als Plumbinitrat in der Lösung sein. Die Bemerkung von Franke[719]), daß Bleisuperoxyd in konz. Salpetersäure unlöslich sei, ist also wohl kaum richtig. Nach Dolezalek und Finckh[179a]) hat man bei der Löslichkeit des Bleisuperoxyds zu unterscheiden zwischen dem amorphen, durch Hydrolyse von Plumbisalzen gewonnenen Produkt und dem kristallinischen, durch Elektrolyse oder chemische Oxydation hergestellten. Das kristallinische löst sich nur in ganz konzentrierter Schwefelsäure merklich (10 Millimol/l bei 22°). Das amorphe ist viel löslicher und reaktions-

fähiger; es geht — namentlich im Licht — allmählich in das unlösliche über. Da Plumbisulfat (s. S. 756) in ganz konzentrierter Schwefelsäure bei 22⁰ eine Löslichkeit von ca. 100 Millimol/l besitzt, ist es in Berührung mit kristallisiertem Superoxyd auch unter den konzentriertesten Säuren instabil und geht in das letztere über. Für das amorphe, löslichere Superoxyd ist empirisch nur ein Löslichkeitspunkt bekannt, nämlich die Löslichkeit in der H_2SO_4-Grenzsäure, mit der basisches Disulfat und Superoxyd im (hydrolytischen) Gleichgewicht stehen und in der ihre Löslichkeiten einander gleich sind. Die betreffende Säure enthält bei 22^0

0,32 Mol H_2SO_4/1 Mol Wasser und löst 0,82 Millimol PbO_2/l.

Mit Hilfe dieser Zahl berechnen Dolezalek und Finckh auf Grund theoretischer Überlegungen die Löslichkeitskurve des Peroxyds für kleinere H_2SO_4-Konzentrationen:

$$\log c = 2{,}709 + 7{,}87 \log \nu + 3{,}45\, \nu,$$

wo ν die Anzahl Mole H_2SO_4/1 Mol H_2O und c die Konzentration an Pb^{IV} in der gesättigten Lösung bedeutet. Danach fallen die Löslichkeiten mit der H_2SO_4-Konzentration überaus rasch ab:

$t = 22^0$

ν	0,32	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10
c(Millimol/l)	0,82	0,4	7.10^{-2}	8.10^{-3}	5.10^{-4}	1.10^{-5}

Oxydationspotential. Ein Maß für die Oxydationskraft des Bleisuperoxyds gibt uns sein Oxydationspotential. Cumming[939]) hat das Oxydationspotential bleisuperoxydgesättigter HNO_3-Lösungen mit wechselndem Plumbosalzgehalt an platinierten Pt-Elektroden bestimmt. Da das Normalpotential P, welches bei gleicher Konzentration an $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen herrschen würde, mit dem im speziellen Falle gemessenen Potentiale ε durch die Formel

$$\varepsilon = P + 0{,}0295 \log \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}{[Pb^{\cdot\cdot}]}$$

verbunden ist, bedarf man zu seiner Berechnung der Kenntnis der beiden Ionenkonzentrationen. In der folgenden Tabelle (nach Cumming) sind mangels genauerer Kenntnis der Ionisationsverhältnisse statt der Ionenkonzentrationen die Gesamtkonzentrationen der Salze für die Berechnung verwendet; namentlich in Rücksicht auf die großen Konzentrationen der anwesenden Salpetersäure schließt dieses Verfahren sicher große Fehler in sich. Die Potentialwerte ε_h und P_h sind auf die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen.

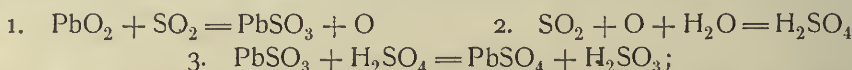
Mol HNO_3/l	$[Pb^{IV}]$	$[Pb^{II}]$	EMK. gegen N.-E. bei 25⁰	ε_h	P_h
8,8	0,00060	0,000238	1,549 Volt	1,832 Volt	1,825 Volt
8,8	„	0,00238	1,534	1,817	1,829
8,8	„	0,0100	1,530	1,813	1,850
7,97	0,00050	0,001	1,529	1,812	1,821
7,97	„	0,010	1,515	1,798	1,826
7,15	0,00026	0,025	1,477	1,760	1,827
6,88	0,00022	0,050	1,465	1,748	1,817
4,82	0,000098	0,1	1,425	1,708	1,79
4,82	„	0,01	1,443	1,726	1,78
3,44	0,000026	0,1	1,379	1,662	1,77
3,44	„	0,01	1,394	1,677	1,75
3,44	„	0,0001	1,423	1,706	1,73
0,897	0,0000002	0,1	1,256	1,539	1,71
0,897	„	0,001	1,308	1,591	1,70

In erster Annäherung erhält man demnach $\varepsilon_h(Pb^{\cdot\cdot}/Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}) = +1,8$ Volt. Da sich die Werte für $[Pb^{IV}]$ bei den niederen HNO_3-Konzentrationen wegen ihrer Kleinheit der analytischen Bestimmung entziehen, wurden sie aus den Löslichkeitsdaten für höhere HNO_3-Konzentrationen rechnerisch extrapoliert. Tower[720]) hat Pb/PbO_2-Elektroden in Schwefelsäure gemessen; doch macht er keine genauen Angaben über die Pb^{II}-Konzentrationen seiner Lösungen. Weitere Messungen an PbO_2-Elektroden s. im Kapitel „Bleiakkumulatoren". Messungen an PbO_2-Elektroden in Lösungen von LiCl in Aceton, Pyridin, Amylamin und Wasser haben Kahlenberg und Mc Daniel[722]) ausgeführt; auch bei diesen Messungen fehlt die Festlegung der Plumboionenkonzentration.

Oxydationswirkungen. Mit dem Oxydationspotential des Bleisuperoxyds im Einklang stehen die kräftigen Oxydationswirkungen, die es in saurer Lösung ausübt.

Bleisuperoxyd wird durch Licht und gelinde Wärme allmählich in Sauerstoff und Pb_3O_4 zerlegt, während bei stärkerem Erhitzen (über 310°) PbO und O_2 entstehen[721]). Nach Debray[980]) liefert jedoch PbO_2, an der Luft auf 350° erhitzt, zunächst Pb_2O_3 und bei längerem Verweilen bei derselben Temperatur langsam Pb_3O_4. Brunck[736]) wies für die Temperatur 400° nach, daß der entwickelte Sauerstoff ozonhaltig ist. Mit leicht brennbaren Stoffen, z. B. rotem Phosphor oder Schwefel, zusammengerieben bewirkt PbO_2 Entzündung (schwedische Zündhölzer), mit gelbem Phosphor sogar Explosion. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich unter Sauerstoffentwicklung Bleisulfat. HCl gibt mit PbO_2 Chlor und $PbCl_2$; da umgekehrt Cl_2 mit $PbCl_2$ in salzsaurer Lösung Tetrachlorid bildet, muß hier ein meßbares Gleichgewicht herstellbar sein. Aus Jodkaliumlösung wird durch PbO_2 Jod abgeschieden, Ferrocyankalium wird in Ferricyankalium übergeführt. SO_2 bildet mit PbO_2 unter Erglühen $PbSO_4$[723, 724, 731]); ebenso wird N_2O_4 quantitativ unter Bildung von $Pb(NO_3)_2$ aufgenommen.

Ähnlich wird PbO_2, das in Wasser suspendiert ist, beim Einleiten von SO_2 zum größten Teil in Bleisulfat (mit etwas Bleisulfit) umgewandelt. Marino[733]) ist der Ansicht, daß diese Reaktion in drei Stufen verläuft:



$$1.\quad PbO_2 + SO_2 = PbSO_3 + O \qquad 2.\quad SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$$

$$3.\quad PbSO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2SO_3;$$

in der Tat erhält man bei Gegenwart von Natrium- oder Ammoniumbisulfit, wodurch die Löslichkeit des Bleisulfits stark herabgesetzt wird, im wesentlichen nur Bleisulfit und wenig Bleisulfat, während in der Lösung Na- bzw. NH_4-Sulfat gebildet wird. Für das primäre Eintreten von 1. spricht auch die Reaktion des Bleisuperoxyds mit seleniger Säure; dabei entstehen Bleiselenit und Sauerstoff.

Arsen und Zinn werden in feiner Verteilung beim Schütteln mit PbO_2 und Wasser oxydiert; Chlorphosphor gibt beim Erwärmen unter Feuererscheinung Bleiphosphat, Phosphoroxychlorid und Chlorblei. Kohle reduziert das Superoxyd bei 260°; Kohlenoxyd schon bei 80° unter Bildung von Bleicarbonat. Bleisuperoxyd wirkt auf Sulfurylchlorid unter Bildung von schwefelsaurem Blei, Chlorblei und Sauerstoff ein. Beim Erhitzen mit etwas überschüssigem Sulfurylchlorid entwickelt sich neben Sauerstoff noch Chlor[169]). Mangansalze gehen durch PbO_2 bei Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure in Permangansäure über. Beim Überleiten von H_2S über PbO_2 erglüht die Masse und das Gas verbrennt mit fahler Bleiflamme[115]).

Mit Wasserstoff soll PbO_2 nach älteren Angaben schon von 140—150° an Wasser bilden[721, 725, 738, 739]. Nach Glaser[737] beginnt die Reduktion jedoch erst über 189° und führt direkt zu PbO. Wasserstoffperoxyd wird durch Bleisuperoxyd zersetzt, doch soll die Wirkung unter gewissen Bedingungen eine rein katalytische sein; wenigstens wird Bleisuperoxyd in verdünnter, neutraler H_2O_2-Lösung nur unerheblich dabei in PbO und O zersetzt (Schöne[726]). Wenn Thénard[727] bei Anwendung konzentrierten Wasserstoffperoxyds eine vollständige Reduktion des Bleisuperoxyds zu Monoxyd beobachtet hat, so soll dies nach Schöne nur auf der bedeutenden Wärmeentwicklung bei der raschen H_2O_2-Zersetzung beruhen. Dagegen nimmt das Bleisuperoxyd in saurer Lösung quantitativ an der Reaktion teil, nach der Gleichung



$$PbO_2 + H_2O_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O,$$

denn, wie Schloßberg[167] gezeigt hat, kann diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Superoxyd und in der Mennige dienen. Auch mit Persulfaten tritt Sauerstoffentwicklung ein[729]. Der bei der Zersetzung des Peroxyds entwickelte Sauerstoff ist in vielen Fällen ozonhaltig.

Erhitzt man Bleisuperoxyd im Ammoniakstrom, so wird es unter Bildung von Stickstoff, Ammoniumnitrit und -nitrat reduziert[728].

Über die Oxydation organischer Stoffe durch Bleisuperoxyd s. [730, 731].

Für die analytische Wertbestimmung des käuflichen Superoxyds dient u. a. seine oxydierende Einwirkung auf Jod- oder Bromion[734], auf Oxalsäure, seine Zersetzung mit salpetersaurer H_2O_2-Lösung[167]. Eine Kritik der verschiedenen Methoden s. bei Ebell[735].

Bleisuperoxyd hat nicht allein schwach basischen, sondern auch schwach sauren Charakter, es ist ein amphoteres Oxyd, wie dies auch für das Plumbohydroxyd gilt, dessen basische Eigenschaften jedoch noch stark überwiegen, entsprechend der allgemeinen Regel, daß bei dem höherwertigen Oxyd die basischen Eigenschaften schwächer, die sauren stärker entwickelt sind. Außer der an sich schwachen Orthosäure des Bleihydroxyds, $Pb(OH)_4$, existiert anscheinend eine durch Komplexbildung stärkere Säure, $H_2Pb(OH)_6$. Es sind drei Typen von bleisauren Salzen bekannt[151], entsprechend den Säuren:

1. H_4PbO_4 2. H_2PbO_3 3. $H_2Pb(OH)_6$.

Es ist möglich, daß manche wasserhaltige Salze, die bisher den beiden ersten Typen zugezählt wurden, auch unter 3. fallen; um dies festzustellen, müßten aber Kriterien über die Rolle des in ihnen enthaltenen Wassers zur Verfügung stehen.

Orthoplumbate. Orthobleisäure, $Pb(OH)_4$, ist als solche nicht bekannt. Doch entsteht nach Kaßner[744] ihr Calciumsalz,

Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4, wenn man PbO_2 mit Kalk oder Calciumcarbonat oder wenn man PbO mit Ätzkalk bei Luftzutritt erhitzt. Das Salz ist in trockner, kohlensäurefreier Luft beständig, durch Säuren wird es in deren Calciumsalz und PbO_2 zerlegt; letzteres reagiert dann eventuell weiter, liefert mit HCl Chlor usw.; in Wasser suspendiertes Salz wird durch Einleiten von CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur, durch Kochen mit Bicarbonaten, sowie durch Wasser allein bei 150° zersetzt.

Die Sauerstoffdissoziationsdrucke des entwässerten Salzes betragen nach Le Chatelier[745] bei

t^0	880	940	950	1020	1060	1070	1100
mm Hg	47	112	117	350	557	570	1040

Zwischen 950⁰ und 1020⁰ wird also der O_2-Druck der atmosphärischen Luft überschritten. Man könnte daher Calciumplumbat ähnlich wie Bariumsuperoxyd zur O_2-Isolierung aus der Luft benutzen. Allerdings wäre die zur O_2-Entbindung notwendige Temperatur um ca. 200⁰ höher als beim Bariumsuperoxyd. Ein von Kaßner[746]) angegebenes Verfahren umgeht diese Schwierigkeit. Man führt nach ihm das Calciumplumbat zunächst durch CO_2-haltige Ofengase in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd über, aus dem der Sauerstoff (namentlich beim Einleiten von Wasserdampf) bereits bei niederen Temperaturen entbunden werden kann. Nach Austreibung des Sauerstoffs wird höher erhitzt und durch Zersetzung des $CaCO_3$ Kohlendioxyd wiedergewonnen. Das zurückbleibende Gemenge von Kalk und Bleioxyd vermag bei tieferer Temperatur wieder Sauerstoff aufzunehmen. — Calciumplumbat kann nach Kaßner[744]) auch selbst zu technischen Oxydationsprozessen verwandt werden.

Mit Wasser bildet Calciumplumbat ein Hydrat $Ca_2PbO_4 \cdot 4H_2O$[112]). Durch Einwirkung von Wasserdampf unter Druck und durch Salpetersäure sollen nach Kaßner[112]) saure Calciumpolyplumbate entstehen; ihre Formulierung durch Kaßner erscheint jedoch in Rücksicht auf die mangelnde Feststellung ihrer Individualität und Konstitution noch recht willkürlich.

Analog dem Calciumsalz entstehen das Strontium- und das Bariumsalz als tiefbraunes, bzw. schwarzes Pulver.

Als ein Bleiorthoplumbat, $Pb_2(PbO_4)$, ist das

Tribleitetroxyd, die **Mennige,** Pb_3O_4, aufzufassen. Diese war schon Plinius als „minium" bekannt. Sie wurde früher durch Erhitzen von Bleiweiß dargestellt und zur Verfälschung von Zinnober angewandt. Sie findet sich mitunter als Naturprodukt. Künstlich wird sie heute mitunter aus Bleiweiß, gewöhnlich aber durch Erhitzen von gelbem, pulverigem Bleioxyd (nicht der kristallinischen Glätte) auf ca. 500⁰ oder auch von Blei unter beständigem Umrühren bei Luftzutritt dargestellt, bis eine aus dem Ofen fast schwarz entnommene Probe nach dem Erkalten den gewünschten feurigroten Farbenton zeigt. Auch durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salpeter kann Mennige gewonnen werden[748]). Beim Erhitzen von PbO und PbO_2 im Verhältnis 2:1 entsteht ein Produkt, das wohl ebenfalls als Mennige anzusehen ist. Umgekehrt verhält sich auch die Mennige bei vielen Reaktionen wie ein Gemenge von PbO und PbO_2, nur mit dem Unterschiede, daß der Sauerstoff in ihr einen viel geringeren Dissoziationsdruck als im freien Superoxyd zeigt (s. u.). Fein verteiltes Blei oxydiert sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu Mennige[749, 750, 1001]).

Mennige ist ein intensiv rotes Pulver. Aus geschmolzenem Salpeter kristallisiert sie in kleinen doppeltbrechenden Prismen. Das spez. Gew. ist 8,62 bis 9,08. Beim Erhitzen nimmt sie zunächst ein feurigeres Rot, dann einen violetten Ton an und wird schließlich schwarz, um nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder zu gewinnen. Die Dielektrizitätskonstante fand W. Schmidt[762]) zu 17,8 ($\lambda = 75$ cm).

Le Chatelier[752]) stellte fest, daß bei 580⁰ eine enantiotrope Umwandlung stattfindet. Bei 830⁰ schmilzt die Mennige. Von etwa 400⁰ an tritt merkliche Dissoziation in Bleioxyd und Sauerstoff ein. Le Chatelier beobachtete folgende Dissoziationsdrucke:

Temp.	445	500	555	636 ° C
mm Hg	5	60	183	763.

Danach erreicht die Mennige bei etwa 550° einen Dissoziationsdruck von $^1/_5$ Atm. Oberhalb dieser Temperatur kann somit Bleioxyd aus Luft keinen Sauerstoff aufnehmen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Mennige ist bei niederer Temperatur sehr klein. Nach Milbauer[1000]) beginnt PbO bei 290° in meßbarem Maße Sauerstoff aufzunehmen. Die Bildungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur und zunehmendem Partialdrucke des Sauerstoffs im übergeleiteten Gasgemische. Bei Anwendung von Luft ist die maximale Oxydationsgeschwindigkeit bei ca. 500° erreicht und bleibt dann bis zur Dissoziationstemperatur (550°) praktisch konstant[1000]). Bei Temperaturen über 630° ist der O_2-Druck größer als 1 Atm.; Bleioxyd ist jedoch dann geschmolzen und vermag nun Mennige zu lösen; deren Dissoziationsdruck wird infolgedessen herabgesetzt, und die ungesättigte Schmelze vermag wiederum Sauerstoff von 1 Atm. aufzunehmen, wenigstens so lange, bis ihr Dissoziationsdruck den Wert von 1 Atm. erreicht. Beim Abkühlen kristallisiert dann Mennige aus. Bei der praktischen Darstellung der Mennige erfolgt die Oxydation bei mäßiger Rotglut.

Trockenes Chlor bewirkt vollständige Zersetzung der Mennige in Sauerstoff und $PbCl_2$. Wasserstoff reduziert sie bereits bei ca. 310° zu Metall[753]), Kohlenstoff bei 330°, Kohlenoxyd bei ca. 200°[754]). Der Eintritt dieser Reduktionen ist jedenfalls nur eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit; Mennige und Wasserstoff sind natürlich schon bei tieferen Temperaturen nicht mehr im Gleichgewicht.

Mennige ist in Wasser sehr wenig löslich. Verdünnte Salpetersäure bildet lösliches Plumbosalz und hinterläßt PbO_2. Konzentrierte Essigsäure löst unter Bildung von Tetraacetat neben Plumbosalz, konzentrierte Schwefelsäure liefert Disulfat, usw.

Die von der Technik gelieferte Mennige enthält meist mehr PbO als der Formel $2PbO \cdot PbO_2$ entspricht. Durch wiederholtes Mahlen und Brennen kann der Superoxydgehalt (richtiger: der Gehalt an aktivem Sauerstoff) gesteigert und die Farbe immer mehr ins Rote getrieben werden. Die Formel Pb_3O_4 verlangt einen PbO_2-Gehalt von 34,9 Proz.; die meisten Mennigeprodukte enthalten jedoch nur ca. 26 Proz. Das überschüssige PbO kann durch Extraktion mit Bleiacetatlösung beseitigt werden. Die Mennige des Handels ist vielfach, um ihr einen helleren Farbton zu geben, mit Schwerspat vermengt. Andrerseits werden aber auch Farbstoffe zum Zweck der Verfälschung beigemengt, um minderwertigen Produkten eine möglichst brillante Farbe zu verleihen. Ja, es gibt sogar Mennigeersatzmittel, welche überhaupt kein Blei enthalten und nur aus mit Azofarbstoffen gefärbtem Schwerspat bestehen[755]).

Mit der technischen Analyse der Mennige beschäftigen sich zahlreiche Publikationen. Hier kann nur kurz bemerkt werden, daß zur Untersuchung auf fremde Bestandteile Aufschluß der Mennige erforderlich ist. Dazu eignet sich HNO_3 unter Zusatz gewisser organischer Substanzen, wie Rohrzucker, Milchsäure usw., welche die Reduktion des unlöslichen PbO_2 bewirken sollen. Für die Superoxydbestimmung dienen im allgemeinen oxydimetrische Methoden, z. B. nach Lux[756]) die Titration mit Oxalsäure und Permanganat, nach Topf[756]) die Bestimmung des aus Alkalijodiden in Frei-

heit gesetzten Jods usw. Kritische Besprechungen der einzelnen Methoden s. bei Beck[757]) oder Marchese[758]).

Die Verwendung der Mennige ist eine sehr mannigfache. Sie dient zur Darstellung von Anstrichfarbe, insbesondere für Eisen, zur Färbung von Glasflüssen und Emaillen. Ein möglichst superoxydhaltiges Produkt ist für die Zündholzfabrikation erwünscht.

Ein intermediäres Oxyd zwischen Mennige und Bleisesquioxyd, das Oxydhydrat $Pb_5O_7 \cdot 3H_2O = 3PbO \cdot 2PbO_2 \cdot 3H_2O$ hat Brauner[759]) dargestellt. Man erhält es durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf im Entstehen begriffenes Bleidioxyd in alkalischer Lösung. Fertig gebildetes PbO_2 wird in alkalischer Lösung von H_2O_2 nicht reduziert, das H_2O_2 wird einfach zersetzt. Mischt man jedoch eine Lösung von Bleinitrat mit H_2O_2 und versetzt mit Kalilauge, so fällt das orangefarbene Oxydhydrat $Pb_5O_7 \cdot 3H_2O$. Der Niederschlag ist kein Gemisch von PbO_2 und PbO. Er wird durch KOH in der Kälte nicht verändert; aus der heißen, nicht viel überschüssiges KOH enthaltenden Lösung scheidet sich beim Erkalten Mennige ab. Pb_5O_7 ist überaus reaktionsfähig. Beim Behandeln mit Flußsäure erhält man eine Lösung, die fluorartigen Geruch besitzt. Pb_5O_7 eignet sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Bleitetraacetats.

Metableisäure, Bleisuperoxydhydrat, $PbO_2 \cdot H_2O$ oder H_2PbO_3, wurde von Wernicke[110]) zuerst bei der Elektrolyse von schwach alkalischer Bleinatriumtartratlösung unter Anwendung schwacher Ströme an der Anode als glänzend schwarzer Körper vom spez. Gew. 6,267 bei 15° erhalten; ebenso geht PbO als Anode in schwach alkalischem Wasser durch Oxydation in Metableisäure über. In dünnen Schichten auf der Anode abgeschieden, zeigt die Verbindung Interferenzfarben.

Calciummetaplumbat[111]), $CaPbO_3$, wird erhalten, indem man fein gepulvertes Calciumorthoplumbat mit Wasser anrührt und mit Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen versetzt, bis eine Probe des Breis mit Wasser einen rein weißen mikrokristallinen Niederschlag gibt. Das Salz entwickelt mit Salzsäure Cl_2, mit Schwefelsäure O_2 und scheidet beim Kochen mit verdünnter Essigsäure oder H_2SO_4 sowie HNO_3 alles Pb als PbO_2 ab. Beim Erhitzen mit Kalk auf 500° entsteht Calciumorthoplumbat[112]).

Silbermetaplumbat, Ag_2PbO_3, erhält man durch Behandlung von fein aufgeschlämmtem Calciummetaplumbat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das ursprünglich weiße Pulver wird bald sammetschwarz und kristallinisch und besteht nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° aus einem silberoxydhaltigen Silbermetaplumbat, welchem durch 5proz. NH_3 das Ag_2O entzogen werden kann (Grützner und Höhnel[111])).

Durch Umsetzung von Calciummetaplumbat mit neutralen Acetaten von Schwermetallen stellte Höhnel[111]) noch das Zinksalz $ZnPbO_3 \cdot 2H_2O$ als rotbraunes Kristallpulver, das Kupfersalz $CuPbO_3$ als schwarzes Pulver, das Mangansalz als grauschwarzes kristallinisches Pulver dar.

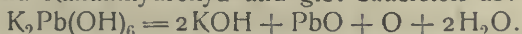
Bleimetaplumbat, $Pb(PbO_3)$, von Höhnel[112]) durch Umsetzung von Bleiacetat mit Calciumplumbat erhalten, ist identisch mit dem gewöhnlich als Pb_2O_3 formulierten **Sesquioxyd** des Bleis (Jacquelain[751])). Es soll auch durch NaClO aus alkalischer Bleioxydlösung gefällt werden[747]). In trocknem Zustande ist es ein gelbliches oder gelblichrotes Pulver. Man erhält es auch bei vorsichtigem Erhitzen des Superoxyds auf 350° oder durch

Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder besser Bleicarbonat bei der gleichen Temperatur. Es löst sich in Salzsäure und zersetzt sich dann mitunter (wohl beim Erwärmen) in Bleichlorid und Chlor. Andern Säuren gegenüber verhält es sich wie die Mennige: Plumbosalz geht in Lösung und PbO_2 bleibt zurück. Über das Hydrat des Sesquioxyds, dem Bellucci und Parravano[151]) die Konstitution $Pb[Pb(OH)_6]$ zuschreiben, siehe Seite 752.

Hexaoxyplumbisäure, $H_2[Pb(OH)_6]$, liegt nach Bellucci und Parravano[151]) den im folgenden beschriebenen Plumbaten zugrunde. Ob sie wirklich isolierbar ist, scheint nach den bisherigen Darstellungsversuchen recht zweifelhaft. Setzt man zu einer stark mit Eis gekühlten Lösung von Kaliumplumbat verdünnte Essigsäure bis zur Neutralisation, so entsteht zunächst ein flockiger Niederschlag, dessen Farbe heller als diejenige des Eisenoxydhydrats ist. Allmählich wird er braun und geht, an der Luft getrocknet, in PbO_2 über. Während dieser Farbänderung erleidet er eine Umwandlung; ursprünglich in Alkali leicht löslich, wird er immer schwer löslicher und kann schließlich nur durch Schmelzen mit Alkali wieder in Lösung gebracht werden. (Bellucci und Parravano[151]), Parravano und Calcagni[177])). Verdünnt man eine Kaliumplumbatlösung stark mit Wasser, so scheidet sich zunächst ein Niederschlag ab, der sich dann infolge der solbildenden Einwirkung der Kalilauge kolloidal auflöst[151, 177]).

Ob den primär gebildeten Niederschlägen wirklich die Zusammensetzung $H_2Pb(OH)_6$ zukommt, ist wegen ihrer raschen Zersetzung nicht festgestellt. $H_2Pb(OH)_6$ ist aber jedenfalls, wenn überhaupt existenzfähig, eine sehr unbeständige Säure. Daß sie sehr schwach ist, zeigt die starke Hydrolyse ihrer Alkalisalze.

Kaliumplumbat, $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ oder $K_2Pb(OH)_6$, ist zuerst von Frémy[740]), später von Seidel[741]) durch Zusammenschmelzen von Bleisuperoxyd mit einem Überschuß von Ätzkali, Auflösen in etwas Wasser und Eindampfen im Vakuum dargestellt worden. Bellucci und Parravano[151]) erhitzten 100 g Kaliumhydroxyd mit 20—30 g Wasser in einer Silberschale und setzten einen wäßrigen Brei von Superoxyd in kleinen Portionen zu, bis sich nichts mehr auflöste. Aus der filtrierten Flüssigkeit kristallisiert das Kaliumsalz im Vakuum über Schwefelsäure nach Impfen mit den isomorphen Kaliumstannat- oder -platinatkristallen in farblosen, glänzenden, rhomboedrischen Kristallen aus. Wegen der Isomorphie mit Kaliumstannat und Kaliumplatinat schreiben Bellucci und Parravano dem Salze eine ähnliche Konstitution zu, wie sie für diese beiden Verbindungen erwiesen wurde. Danach sind die $3H_2O$ der Verbindung nicht als Kristallwasser, sondern als Konstitutionswasser aufzufassen und das Salz ist das Kaliumsalz der komplexen Bleisäure $H_2Pb(OH)_6$. Sie stützen diese Auffassung durch die Beobachtung, daß es nicht möglich ist, das Salz ohne Zerstörung zu entwässern. Längere Zeit auf 100° erhitzt, erleidet es keinen wesentlichen Gewichtsverlust. Beim stärkeren Erhitzen verliert es Wasser, zerfällt aber in PbO_2 und Kaliumhydroxyd und gibt Sauerstoff ab:



$$K_2Pb(OH)_6 = 2KOH + PbO + O + 2H_2O.$$

Die analoge Natriumverbindung, das Natriumplumbat ist nach Bellucci und Parravano nach der angegebenen Methode nur schwer und in geringen Mengen als fein kristallinisches Pulver zu erhalten. Eine Analyse liegt nicht vor. Höhnel[742]) hat durch Oxydation von PbO mit Natriumperoxyd

ein Produkt erhalten, dem er die Formel $Na_2PbO_3 \cdot 6H_2O$ zuschreibt. Auf Grund seiner Analysenwerte weisen jedoch Bellucci und Parravano nach, daß dieses Salz sicher noch überschüssiges Alkali enthielt und daß auch ihm vielleicht der Typus des Kaliumsalzes zukommt.

Beide Salze sind in wäßriger Lösung in hohem Maße hydrolytisch gespalten. Bellucci und Calcagni[743]) verglichen die Leitfähigkeit und die katalytische Einwirkung von Kaliumplumbatlösungen mit derjenigen äquivalenter KOH-Lösungen. Aus ihren Messungen schließen sie, daß zwar in den konzentrierteren Lösungen eine gewisse Menge unzersetzten Salzes existiert, in der 0,012 n-Lösung ist jedoch bereits das ganze Plumbat in Alkali und kolloidale Plumbisäure gespalten.

Plumboplumbat, $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ oder $Pb[Pb(OH)_6]$. Wegen der großen Neigung der Alkaliplumbate zur Hydrolyse ist es notwendig, sie in stark alkalischer Lösung zu halten. Eine Umsetzung mit andern Metallsalzen ist daher nur dann möglich, wenn die betreffenden Metallhydroxyde im Alkaliüberschuß löslich sind. Durch Umsetzung alkalischer Lösungen von PbO mit Kaliumplumbat erhielten Frémy, Seidel, Bellucci und Parravano einen amorphen, orangegelben Niederschlag des Bleiplumbats; Frémy hielt ihn irrtümlich für Mennigehydrat, während er in Wirklichkeit das Hydrat des Bleisesquioxyds ist. Auf 170^0 erhitzt, verliert das Salz einen großen Teil seines Wassers; bei der völligen Entwässerung entweichen bereits kleine Sauerstoffmengen.

Höhere Oxydationsstufen des Bleis. Durch Erhitzen von Calciumplumbat auf 250^0 sollen nach Kaßner[112]) auch bei Ausschluß von Sauerstoff (?) noch höhere Oxydationsprodukte des Bleis (etwa Pb_2O_5), an Kalk gebunden, entstehen. Bei 300^0 tritt wieder Zersetzung ein. Eine nähere Untersuchung dieser recht befremdlichen Ergebnisse wäre erwünscht.

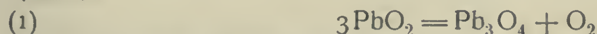
An dieser Stelle möge ein Überblick über die sämtlichen Bleioxyde folgen, der zur leichteren Orientierung über ihre Existenzbedingungen und Beziehungen dient.

Stabilität der Bleioxyde und ihre gegenseitigen Beziehungen. Die Existenzbedingungen der einzelnen Oxyde sind aus den vorliegenden Angaben nur zum Teil herzuleiten. Im ganzen wurden die folgenden sechs Oxyde (nach fallendem Sauerstoffgehalt geordnet) beschrieben:
1. PbO_2, 2. Pb_2O_3, 3. Pb_5O_7, 4. Pb_3O_4 (mit $3H_2O$), 5. PbO, 6. Pb_2O.

PbO_2 liefert, an der Luft auf 350^0 erhitzt, nach Debray[980]) zunächst Pb_2O_3, das dann sehr langsam unter weiterer Sauerstoffabgabe in Pb_3O_4 übergeht. Man kann im Zweifel sein, ob diese Zersetzung des Bleisuperoxyds bei der genannten Temperatur reversibel unter einem Sauerstoffdissoziationsdruck von 0,21 Atm. erfolgt, oder ob die Stabilität des PbO_2 bei tieferer Temperatur nur infolge großer Reaktionsträgheit vorgetäuscht wird. Zur Erhärtung der ersteren Annahme wäre jedenfalls der Nachweis erwünscht, daß Pb_2O_3 bei 350^0 Sauerstoff von höherem Partialdruck als 0,21 Atm. unter PbO_2-Bildung zu absorbieren vermag. W. Biltz[981]) entscheidet sich für die erstere Möglichkeit, setzt also den Dissoziationsdruck p_1 des Überganges $PbO_2 \longrightarrow Pb_3O_4$ bei $t = 350^0$ ($T = 623^0$) gleich 0,21 Atm. und berechnet unter Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems aus der Näherungsgleichung

$$\log p_1 = -\frac{q_1}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8$$

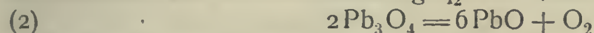
(2,8 ist die „chemische“ Konstante des Sauerstoffs) die Wärmetönung q_1 der Reaktion



(1) $$3\,PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2$$

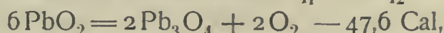
zu $-23{,}8$ Cal. Biltz konnte zeigen (s. u.), daß dieser Wert mit andern experimentellen Daten in gutem Einklang steht. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, daß die oben erwähnte Annahme in der Tat richtig ist.

Die Mennige, Pb_3O_4, geht beim höheren Erhitzen unter O_2-Abgabe in Bleioxyd über. Die von Le Chatelier bestimmten Dissoziationsdrucke sind oben (S. 749) angegeben. Bei 550^0 wird der Sauerstoffdruck der Atmosphäre erreicht. Das Existenzgebiet der Mennige liegt also für $p = 0{,}21$ Atm. zwischen 350^0 und 550^0. Dem entspricht es, daß man zur technischen Darstellung der Mennige das Bleioxyd auf etwa 500^0 erhitzt. Biltz berechnet aus den Dissoziationsdrucken die Wärmetönung q_2 der Reaktion

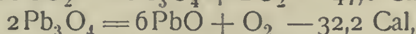


(2) $$2\,Pb_3O_4 = 6\,PbO + O_2$$

im Mittel zu $-32{,}2$ Cal. Kombiniert man q_1 mit q_2:



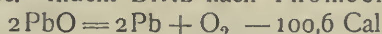
$$6\,PbO_2 = 2\,Pb_3O_4 + 2\,O_2 \quad -47{,}6 \text{ Cal},$$



$$2\,Pb_3O_4 = 6\,PbO + O_2 \quad -32{,}2 \text{ Cal},$$

so folgt $PbO_2 = PbO + O \; -13{,}3$ Cal, während die kalorimetrische Bestimmung nach Tcheltzow[714]) in guter Übereinstimmung $-12{,}1$ Cal liefert.

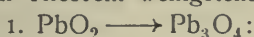
Die Stabilität des Bleioxyds, PbO, ist gemäß seiner hohen Bildungswärme eine sehr große. Indem Biltz nach Thomsen



$$2\,PbO = 2\,Pb + O_2 \quad -100{,}6 \text{ Cal}$$

setzt, berechnet er nach der Nernstschen Näherungsgleichung z. B. für $t = 1727^0$ ($T = 2000^0$) einen Dissoziationsdruck p_3 von 0,0038 Atm. Erst bei $t = 2075^0$ würde der Sauerstoffdruck der Atmosphäre erreicht werden[994]), vorausgesetzt, daß PbO bei dieser Temperatur noch in festem Zustande bestehen könnte.

Die Tensionskurven der einzelnen Übergänge sind also nach dem Nernstschen Theorem wenigstens annähernd durch folgende Gleichungen gegeben:



1. $PbO_2 \longrightarrow Pb_3O_4$:

$$\log p_1 = -\frac{23800}{4{,}57\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8,$$



2. $Pb_3O_4 \longrightarrow PbO$:

$$\log p_2 = -\frac{32200}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8,$$



3. $PbO \longrightarrow Pb$:

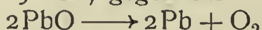
$$\log p_3 = -\frac{100600}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}75 \log T + 2{,}8.$$

Oberhalb 550^0 führt die Oxydation des Bleis an der Luft zu PbO (s. jedoch die Einschränkung S. 749), darunter bis 350^0 zu Mennige. Bei gewöhnlicher Temperatur sollte nur PbO_2 mit Luft stabil sein, ein Resultat, das auch aus dem Oxydationspotential an PbO_2 und PbO gesättigter Lösungen hergeleitet werden kann (Conrad[929])). Daß die niederen Oxyde trotzdem an der Luft keine Oxydation erleiden, ist jedenfalls nur einer großen Reaktionsträgheit zuzuschreiben.

Über die Existenzbedingungen von Pb_2O_3 lassen sich nach der erwähnten Beobachtung von Debray keine Angaben machen. Es scheint, daß seine Bildung aus PbO_2 nahezu unter den gleichen Bedingungen wie die der Mennige erfolgt. Hier könnten erst Messungen bei genau geregelten Temperaturen Aufklärung bringen.

Auch über die Stabilitätsbedingungen des Braunerschen Oxyds Pb_5O_7 ist nichts bekannt.

Das Suboxyd, Pb_2O, endlich müßte, wenn die kalorimetrischen Angaben daüber richtig sind, aus dem Oxyd PbO bereits vor dessen Dissoziation in die Elemente entstehen, da sich für den Übergang $4PbO \longrightarrow 2Pb_2O + O_2$ eine Reaktionswärme von —90 Cal, gegenüber —100,6 Cal für



$$2PbO \longrightarrow 2Pb + O_2$$

berechnet. Diese Reaktion ist jedoch nicht realisierbar, da Pb_2O schon bei ca. 250° in Pb und PbO zerfällt. Wahrscheinlich ist Pb_2O schon bei gewöhnlicher Temperatur in bezug auf metallisches Blei und Bleioxyd nicht mehr stabil, doch läßt sich auch hier noch nichts Bestimmtes sagen. Eine Nachprüfung der kalorimetrischen Angaben (vgl. S. 645) wäre erwünscht.

Für die Charakterisierung der verschiedenen Oxyde und ihrer Beziehungen wäre es von großer Wichtigkeit, die Oxydationspotentiale ihrer gesättigten Lösungen zu kennen. Leider ist nur das PbO_2-Potential exakt und unter definierten Bedingungen gemessen. Ein qualitatives Bild liefert die folgende Messungsreihe von Streintz und G. Neumann[1002]):

Potentiale von Pt-Elektroden in Berührung mit Bleioxyden gegen Zink.

Pb_2O	PbO	Pb_3O_4	PbO_2	H_2PbO_3
+1,06	1,32	1,53	2,41	1,68 Volt.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure. Da die Plumbo- und Plumbikonzentrationen des Elektrolyten zum Teil nicht zu schätzen sind, erscheinen die obigen Messungen für weitere Folgerungen nicht geeignet. Auffallend ist, daß das instabile hydratische Superoxyd ein negativeres Potential als die wasserfreie Verbindung liefert.

Plumbisulfat, Bleidisulfat, $Pb(SO_4)_2$, (M.-G. = 399,24), wird nach Elbs und Fischer[113]) erhalten, wenn man Schwefelsäure von 1,7—1,8 spez. Gew. zwischen Bleielektroden unter Anwendung einer Tonzelle als Diaphragma und einer 30° nicht übersteigenden Temperatur mit Strömen von 2—6 Amp. pro Quadratdezimeter elektrolysiert. Um ein reineres kristallines Produkt zu erhalten, empfiehlt es sich, eine Stunde vor Beendigung des Versuchs die Temperatur auf 40—50° steigen zu lassen. Es scheidet sich das Plumbisulfat dann beim Erkalten in gelblichen Kristallen körnig mit einem Gehalt von 85—99 Proz. $Pb(SO_4)_2$ aus. Durch Aufstreichen auf Tonplatten wird das Reaktionsprodukt getrocknet und als weißes, haltbares Pulver erhalten. Eine vollständige Befreiung von anhaftender Schwefelsäure ist nach Dolezalek und Finckh[179]) weder auf diesem noch auf anderem Wege möglich.

Ältere Versuche, mit andern Methoden, das Disulfat darzustellen, haben zu keinem befriedigenden Resultat geführt. (Vgl. Elbs und Fischer[113]) und Hutchinson und Pollard[114]).) Das von Brauner[107]) durch Umsetzung des Tetraacetats mit Schwefelsäure gewonnene Produkt war noch etwas fluorhaltig.

Plumbisulfat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und in Pyroschwefelsäure mit blaßgrüngelber Farbe.

Durch Wasser tritt sofort Abscheidung von PbO_2 ein. Die Hydrolyse des Bleidisulfats erfolgt nach Dolezalek und Finckh[179, 179a]) in zwei Stufen. Als Zwischenprodukt bildet sich ein weißes basisches Plumbisulfat von der

Formel $PbOSO_4 \cdot H_2O$, das seinerseits bei genügender Verdünnung der Schwefelsäure unter Superoxydbildung zerfällt. Die hydrolytischen Grenzkonzentrationen des Übergangs: basisches Plumbisulfat ⟶ Superoxyd, d. h. die Schwefelsäurekonzentrationen, mit denen basisches Salz und Superoxyd gleichzeitig im Gleichgewicht sind, wurden von Dolezalek und Finckh durch Schüttelversuche für verschiedene Temperaturen ermittelt:

Temperatur ^{0}C	Dichte der H_2SO_4 bei 15^0	Proz. H_2SO_4	ν_0 = Mole H_2SO_4/1 Mol H_2O
0	1,458	55,8	0,232
17,2	1,525	62,0	0,300
25	1,558	64,9	0,340
40	1,599	68,4	0,398
50	1,618	70,2	0,433

Daß dem basischen Sulfat die Formel $PbOSO_4 \cdot H_2O$ zukommt, konnte aus elektrometrischen Messungen an Ketten vom Typus

$$Hg \mid Hg_2SO_4,\ H_2SO_4 \mid \text{Bleidisulfat bzw. Superoxyd} \mid Pt$$

geschlossen werden. Die Änderung der EMK. solcher Ketten mit der Kon-

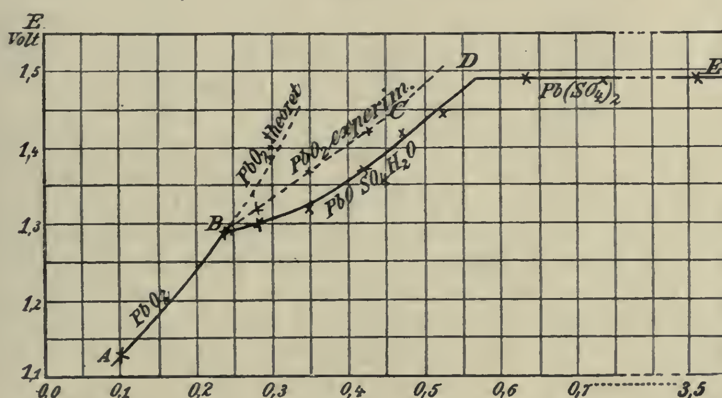
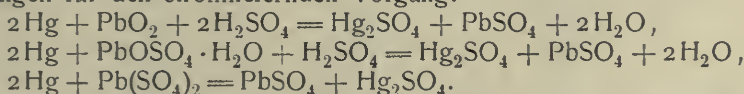


Fig. 7.

zentration der Schwefelsäure muß verschieden verlaufen, je nachdem, wieviel Mole H_2SO_4 und H_2O am stromliefernden Prozesse teilnehmen. Den drei Bodenkörpern PbO_2, $PbOSO_4 \cdot H_2O$, $Pb(SO_4)_2$ entsprechen folgende drei Gleichungen für den stromliefernden Vorgang:



$$2\,Hg + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + PbSO_4 + 2\,H_2O,$$
$$2\,Hg + PbOSO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + PbSO_4 + 2\,H_2O,$$
$$2\,Hg + Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + Hg_2SO_4.$$

Diesen drei Vorgängen entsprechen die drei verschiedenen Kurvenstücke der Fig. 7, die für 11,5^0 aufgenommen ist.

Wie theoretisch vorherzusehen, ist die EMK. der $Pb(SO_4)_2$-Elektrode vom Schwefelsäuregehalt der Lösung unabhängig. Die hydrolytische Grenzkonzentration des Übergangs Disulfat—basisches Plumbisulfat ergibt sich aus den Potentialmessungen für 11,5^0 zu $\nu_0 = 0{,}57$, diejenige des Übergangs Superoxyd—basisches Sulfat $\nu_0 = 0{,}24$, während man aus obiger Tabelle für letzteren Wert 0,28 interpoliert. Die beim Versetzen von Disulfat oder basischem Sulfat mit

Schwefelsäure verschiedener Konzentration gewinnbaren Reaktionsenergien sind aus der obigen Figur leicht zu entnehmen. Sie stehen, wie Dolezalek und Finckh zeigten, im Einklange mit den auf thermodynamischem Wege berechneten.

Die Hydrolysenwärme beim Übergange des basischen Sulfats zum Superoxyd beträgt —17,7 Cal, die des Übergangs neutrales Salz—basisches Salz ca. —6,1 Cal; die entsprechenden Temperaturkoeffizienten der Grenzkonzentrationen $d\nu_0/dT$ sind 0,0040 bzw. 0,0019.

Die Löslichkeit des basischen Plumbisulfats in wäßriger Schwefelsäure nimmt mit wachsendem Gehalt an Säure rasch zu.

Löslichkeit von basischem Plumbisulfat in wäßrigen Schwefelsäurelösungen.

Konzentration der Schwefelsäure		Löslichkeit bei 22° Millimol/l
g H_2SO_4/l bei 15°	ν = Mol H_2SO_4/1 Mol H_2O	
948	0,304	0,00
1014	0,348	1,8
1081	0,397	3,0
1098	0,407	3,9
1130	0,435	5,3
1180	0,477	14,4
1217	0,515	23,3
1253	0,558	37,2

Die Löslichkeit erreicht bei ν = ca. 0,6 ein Maximum; beim Übergang zu höheren Schwefelsäurekonzentrationen findet Umwandlung in das neutrale Disulfat statt (vgl. die folgende Tab.). Die Löslichkeit des letzteren wird zunächst mit wachsender H_2SO_4-Konzentration herabgedrückt (gleichioniger Zusatz!), bei ν = 0,8 erreicht sie ein Minimum und steigt dann infolge überwiegender Komplexbildung wieder an; die Komplexbildung führt jedenfalls zur Plumbischwefelsäure, $H_2Pb(SO_4)_3$ [187]), deren K- und NH_4-Salze (s. u.) bekannt sind.

Löslichkeit von Bleidisulfat in wäßrigen Schwefelsäurelösungen.

Konzentration der Schwefelsäure		Löslichkeit bei 22° Millimol/l
g H_2SO_4/l 15°	ν = Mol H_2SO_4/1 Moi HO_2	
1352	0,699	40,5
1470	0,917	23,3
1532	0,11	23,7
1631	1,54	49,6
1698	2,08	83,5
1703	2,13	88,2

Konzentrierte kalte Salzsäure löst Bleidisulfat mit gelber Farbe zu Bleitetrachlorid oder Plumbichlorwasserstoffsäure; auf Zusatz von KCl oder NH_4Cl scheiden sich nach einigem Schütteln gelbe Kristalle von Kalium- bzw. Ammoniumplumbichlorid aus. Eisessig nimmt Plumbisulfat unter teilweiser Umwandlung in Plumbiacetat reichlich auf; löst man das Disulfat in kleinen Portionen in Eisessig unter Erwärmen auf 40—50°, so kristallisiert beim Ab-

kühlen reichlich Bleitetraacetat in weißen Nadeln aus. Kalte, konzentrierte, mit Eisessig schwach angesäuerte Natriumacetatlösung löst Bleidisulfat leicht auf unter Bildung von Natriumplumbiacetat; verdünnt man diese Lösung, so trübt sie sich bei Zimmerwärme nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich, durch Abscheidung von PbO_2[113]).

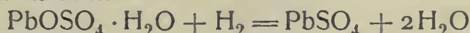
Plumbisulfat ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel, welches in den meisten Fällen in nämlicher Art, nur kräftiger, wie Bleisuperoxyd wirkt. Sind die Lösungen der zu oxydierenden Substanzen sehr verdünnt, so zeigt sich erst die hydrolytische Spaltung, sonst aber ist kein PbO_2, sondern sofortiger Übergang in $PbSO_4$ zu bemerken. Ferrosalzlösungen werden bei Zimmertemperatur zu Ferrisalz, Alkohol zu Aldehyd, Oxalsäure zu CO_2 oxydiert; aus verdünnten Halogenwasserstoffsäuren werden die Halogene frei gemacht[113]).

Das Oxydationspotential des basischen Sulfats wächst, das des neutralen sinkt nach Messungen von Dolezalek und Finckh[179a]) mit steigender H_2SO_4-Konzentration; bei der hydrolytischen Grenzkonzentration wird ihr Potential identisch und erreicht ein Maximum. Hier existiert also die höchste Konzentration freier $Pb^{····}$-Ionen.

Oxydationspotentiale von Disulfat in H_2SO_4 gegen $H_2 \mid 1\,n\,H^{\cdot}$ bei 15^0.

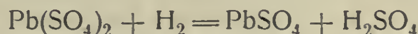
ν Mol $H_2SO_4/1$ Mol H_2O =	0,5	**0,6**	0,7	0,8	1,2	
EMK. gemessen an Pt-Elektroden	1,87	1,90	1,89	1,88	1,85	Volt.

Dieses Verhalten ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Oxydation durch basisches Sulfat nach



$$PbOSO_4 \cdot H_2O + H_2 = PbSO_4 + 2H_2O$$

verläuft, mit sinkendem H_2O-Dampfdruck also begünstigt wird, während das neutrale Salz nach



$$Pb(SO_4)_2 + H_2 = PbSO_4 + H_2SO_4$$

wirkt, durch wachsenden Schwefelsäuregehalt der Lösung somit an Oxydationskraft einbüßen muß. Die Grenzsäure, welche den Übergang des basischen in das neutrale Salz bewirkt, ist also gleichzeitig diejenige, welche dem Plumbisulfat die maximale Oxydationskraft verleiht. Ihre Konzentration ändert sich mit der Temperatur t nach der Gleichung

$$\nu_0 = 0{,}55 + 0{,}0019\,t,$$

welche die Werte der auf S. 756 angeführten Tabelle zusammenfaßt.

Kalte 20proz. Natronlauge löst das Disulfat im Überschuß leicht (zu Natriummetaplumbat $OPb(ONa)_2$ oder Natriumorthoplumbat $Pb(ONa)_4$).

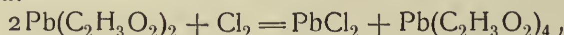
Die Doppelsalze $(NH_4)_2SO_4 \cdot Pb(SO_4)_2$ und $K_2SO_4 \cdot Pb(SO_4)_2$ entstehen leicht, wenn man bei der Darstellung des Disulfats nach eingeleiteter Elektrolyse der Anodenflüssigkeit ab und zu etwas gepulvertes Kalium- bzw. Ammoniumcarbonat oder auch -sulfat, mit verdünnter Schwefelsäure angerieben, zusetzt. Auch aus der Schwefelsäuremutterlauge, die von dem ausgeschiedenen Bleidisulfat abgegossen ist, kann man durch Alkalicarbonate die Doppelsalze gewinnen. Es sind reingelbe, undeutlich kristalline Pulver, die in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,7 in der Kälte gar nicht löslich sind. Die Eigenschaften der Doppelsalze schließen sich eng denen des Bleidisulfats an.

Plumbidihydrophosphat, $Pb(H_2PO_4)_4$. Eine Lösung von phosphorsaurem Plumbisalz erhielt F. Fischer[113]) durch Elektrolyse einer verdünnten Phosphorsäurelösung zwischen Bleielektroden. Elbs und Nübling[937]) elektrolysierten mit Diaphragma bei einer anodischen Stromdichte von ca. 1 Amp/qdm unter Wasserkühlung; als Kathodenflüssigkeit diente verdünnte Phosphorsäure,

als Anodenflüssigkeit konzentrierte vom spez. Gew. 1,75. Es entstand eine tiefgelbe Anodenflüssigkeit, aus der sich nach mehreren Tagen ein braungelber Schlamm von Plumbidihydrophosphat, vermengt mit etwas Plumbosalz, abschied. Das in gereinigtem Zustand weiße Salz ist ziemlich beständig; es kann mäßig erwärmt und vorübergehend mit Wasser behandelt werden. Es oxydiert langsam, aber kräftig.

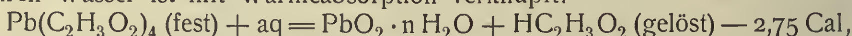
Plumbichromat, $Pb(CrO_4)_2$, oder Plumbidichromat, $Pb(Cr_2O_7)_2$, erhielten Elbs und Nübling[937]) in wäßriger Lösung durch Elektrolyse einer Chromsäurelösung (130 g CrO_3 in 100 ccm) mit Bleianode (Stromdichte 2—3 Amp/qdm) und Tondiaphragma. Die klare, schwarzrote Anodenflüssigkeit scheidet bei mehrtägigem Stehen unter langsamer Sauerstoffentwicklung braunrote Kristalle von Plumbodichromat ab. Die entwickelte O_2-Menge entsprach der Anwesenheit eines Plumbisalzes in der Lösung.

Bleitetraacetat, Plumbiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, wird durch Behandeln von Mennige mit warmem, konzentrierten Eisessig erhalten. Beim Abkühlen kristallisieren weiße Nadeln des Salzes aus. Zur Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Plumboacetat kann man in die Lösung Chlor einleiten. Es bildet sich Bleichlorid:

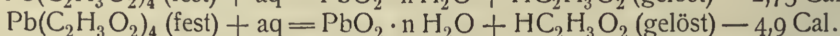


$$2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 = PbCl_2 + Pb(C_2H_3O_2)_4\,,$$

das infolge seiner geringen Löslichkeit in Essigsäure abgetrennt werden kann[184]). Bleitetraacetat schmilzt bei 175° [114]). Es ist in Essigsäure wenig löslich, mit Wasser zersetzt es sich hydrolytisch unter PbO_2-Bildung. Die Zersetzung durch Wasser ist mit Wärmeabsorption verknüpft:



$$Pb(C_2H_3O_2)_4\ (\text{fest}) + aq = PbO_2 \cdot n\,H_2O + HC_2H_3O_2\ (\text{gelöst}) - 2{,}75\ \text{Cal},$$



$$Pb(C_2H_3O_2)_4\ (\text{fest}) + aq = PbO_2 \cdot n\,H_2O + HC_2H_3O_2\ (\text{gelöst}) - 4{,}9\ \text{Cal}.$$

Im ersten Falle wurden 11,1 g, im zweiten 5 g in 400 ccm Wasser gelöst[185]). Mit Salzsäure liefert das Tetraacetat Bleitetrachlorid (Jacquelain[687]), Hutchinson und Pollard[114]), Colson[183, 184, 185])).

Bleitetrapropionat, $Pb(C_3H_5O_2)_4$, entsteht wie das Tetraacetat[114, 183]).

Bleitetra-n-butyrat, $Pb(C_4H_7O_2)_4$, läßt sich analog den vorigen Salzen nur mit PbO gemischt erhalten. Man gewinnt es besser durch Umsetzung von Bleitetraacetat mit n-Buttersäure[185]).

Bleitetra-iso-butyrat, $Pb(C_4H_7O_2)_4$. Durch Einwirkung von Isobuttersäure auf Mennige erhält man zunächst ein Gemisch von Di- und Tetrasalz. Man wandelt das erstere durch Einleiten von Chlor in die Lösung bei 0° in $PbCl_2$ und Tetrasalz um. Das Tetraisobutyrat bildet oktaedrische Kristalle, die bei 109° schmelzen[185]).

Bleitetrastearat, $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_4$ wird durch Umsetzung von Stearinsäure mit dem Tetraacetat gewonnen. Es bildet bei 102—103° schmelzende Kristalle, die sich fettig anfühlen und von Wasser (da sie schwer benetzt werden) nur langsam, durch Alkohol und Alkalien rasch zersetzt werden[185]).

Bleitetrapalmitat, $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$, wurde analog dem vorigen Salz dargestellt. Es schmilzt bei 88—91° [185]).

Literatur.

1) Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. I. Berlin, Springer 1901.
2) Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Berlin 1900.
3) Ahrens, Anleitung zur chem.-techn. Analyse. Stuttgart 1901.
4) H. Mennicke, Ztschr. öffentl. Chem. **4**, 190, 227.
5) Kreichgauer, Berichte **27**, 315, 1894.
6) Bartoli und Stracciati, Gazz. chim. ital. **25**, I, 389, 1895.
7) Endemann, Amer. Chem. Journ. **19**, 890, 1897.
8) Frémy, Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 311, 1824.
9) Guntz, Ann. chim. phys. [6] **3**, 41, 1884.
10) Fonzes-Diacon, Bull. soc. chim. [3] **17**, 346, 1897.
11) O. H. Weber, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 305, 1899.
12) Ditte, Compt. rend. **92**, 718, 1881.
13) Piesse, Journ. Chem. Soc. **12**, 505.
14) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **17**, 359, 1889.
15) W. Reinders, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 126, 1900.
16) Bell, Journ. Chem. Soc. **21**, 350, 1868.
17) Ditte, Compt. rend. **91**, 765, 1881.
18) Van der Velde, Chem.-Ztg. **17**, 1908, 1893.
19) André, Compt. rend. **96**, 435 u. 1502, 1884; Bull. soc. chim. [2] **40**, 14, 1883.
20) Ditte, Compt. rend. **97**, 1302 1883.
21) André, Compt. rend. **97**, 1302, 1885.
22) Wood und Borden, Chem. News **52**, 43, 1885.
23) Voigt, Chem.-Ztg. **13**, 695, 1889.
24) André, Compt. rend. **104**, 359, 1887.
25) André, Compt. rend. **96**, 435, 1884.
26) Fonzes-Diacon, Bull. soc. chim. [3] **17**, 346, 1897.
27) Berthelot, Compt. rend. **86**, 628, 787, 859, 920, 1883.
28) O. H. Weber, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 305, 1899.
29) Norris, Ann. Chem. **117**, 189, 1861.
30) Ditte, Compt. rend. **92**, 718, 1881.
31) Herty und Boggs, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 820, 1897.
32) Iles, Chem. News **43**, 216, 1881.
33) Thomas, Compt. rend. **128**, 1234 und 1349, 1899.
34) Thomas, Bull. soc. chim. [3] **19**, 598, 1898.
35) Wells, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 195, 1893.
36) Mosnier, Ann. chim. phys. [7] **12**, 374, 1897.
37) Rodwell, Proc. Roy. Soc. Lond. **32**, 540, 1881.
38) Topsoe und Christiansen, Pogg. Suppl. **6**, 578, 1874; Ann. chim. phys. [5] **1**, 21, 30, 1874.
39) M. Gröger, Monatsh. Chem. **13**, 510, 1892.
40) Wells, Ztschr. anorg. Chem. **9**, 304, 1895.
41) Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 511, 1895; **23**, 680, 1901.
42) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **23**, 85, 1881.
43) K. B. Hofmann, Das Blei bei den Völkern des Altertums. Berlin 1885.
44) Leymann, Die Bekämpfung der Bleigefahr in der Industrie. Jena 1908.
45) Herty, Amer. Chem. Journ. **14**, 107, 1892; **15**, 81, 1893.

46) Ditte, Compt. rend. **92**, 134, 1881 u. **93**, 64, 1882.
47) Brooks, Chem. News **77**, 126, 1898.
48) Völkel, Pogg. Ann. **62**, 252, 1844.
49) Poggiale, Compt. rend. **20**, 1180, 1845.
50) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 92, 1875.
51) Mosnier, Compt. rend. **120**, 444, 1895; Ann. chim. phys. [7] **12**, 374, 1897.
52) Rammelsberg, Pogg. Ann. **42**, 114, 1838; Chem. Abhandlungen (1888) S. 181 f.
53) Kugler, Ann. Chem. **66**, 63, 1848.
54) Joannis, Ann. chim. phys. [5] **26**, 482, 1882.
55) Berthelot und Moissan, Ann. chim. phys. [6] **23**, 570, 1891.
56) Schaffner, Ann. Chem. **51**, 175, 1844.
57) Bengieser, Ann. Pharm. **17**, 254, 1836.
58) Mulder, Journ. prakt. Chem. **19**, 79, 1879.
59) Ditte, Compt. rend. **94**, 1310, 1882.
60) Guignet, Compt. rend. **56**, 358, 1863.
61) Tanatar, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 304, 1901.
62) A. Leclère, Compt. rend. **125**, 893, 1897.
63) Kromer, Pharm. Ztschr. f. Rußl. **34**, 534, 1895.
64) Faktor, Ztschr. analyt. Chem. **39**, 345, 1900.
65) Cussak, N. Jahrb. Mineral. **1899**, I, 196.
66) Bernfeld, Ztschr. physik. Chem. **25**, 46, 1898.
67) Bodroux, Compt. rend. **130**, 1397, 1900.
68) Fonzes-Diacon, Compt. rend. **130**, 1131, 1900.
69) Descamps, Compt. rend. **86**, 1022, 1878.
70) Spring, Bull. de l'Acad. Belg. [3] **5**, 229, 1883.
71) Schiel, Ann. Chem. **109**, 317, 1859.
72) Sodeau, Journ. Chem. Soc. **77**, 717, 1900.
73) Eppler, Ztschr. Kryst. **30**, 118, 1898.
74) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 523, 1868.
75) Buchanan, Berichte **3**, 310, 1870.
76) Jochum, Dissertation, Berlin 1885.
77) Bourgeois, Compt. rend. **105**, 1072, 1888.
78) Lorenz, Kaufler und Liebmann, Berichte **41**, 3727, 1908.
79) Dunnington und Long, Amer. Chem. Journ. **22**, 217, 1899.
80) Rosenheim und Koppel, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 35, 1898.
81) Przibylla, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 419, 1897.
82) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **20**, 255, 1880.
83) Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. 3, S. 337.
84) Benrath, Ztschr. phys. Chem. **64**, 693, 1908.
85) Raoult, Compt. rend. **87**, 167, 1879.
86) Guthrie, Phil. Mag. [5] **17**, 462, 1884.
87) Senderens, Bull. soc. chim. [3] **11**, 1165, 1894.
88) Chevreul, Ann. chim. phys. **83**, 70, 1812.
89) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **4**, 107, 1842.
90) Berzelius, Gilb. Ann. **46**, 142.
91) Ditte, Compt. rend. **94**, 1180, 1882.
92) Persoz, Ann. chim. phys. **58**, 191, 1835.
93) Klinger, Berichte **16**, 997, 1883.
94) Rosenthal, Wied. Ann. **43**, 700, 1891.
95) Löwe, Journ. prakt. Chem. **98**, 387, 1866.
96) Caven und Hill, Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 29, 1897.
97) Glatzel, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 186, 1893.
98) Ferrand, Compt. rend. **122**, 886, 1896.
99) Reynoso, Compt. rend. **31**, 68, 1850.
100) Lechartier, Compt. rend. **65**, 114, 1867.
101) Borchers, Ztschr. Elektroch. **3**, 482, 1896/97.
102) Müller-Erzbach, Berichte **20**, 2977, 1887.
103) Plöchl, Berichte **13**, 1647, 1880.

104) Lucius, Ann. Chem. **103**, 115, 1857.
105) Reis, Berichte **14**, 1174, 1881.
106) Pelouze, Ann. Chem. **42**, 206, 1842.
107) Brauner, Chem. News **69**, 200, 1894; Journ. Chem. Soc. **65**, 393, 1894; Ztschr. anorg. Chem. **7**, 1, 18, 1894.
108) Friedrich, Berichte **26**, 1434, 1893.
109) Matthews, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 815, 1898.
110) Wernicke, Pogg. Ann. **139**, 132, 1870; **141**, 109, 1870.
111) Grützner und Höhnel, Arch. Pharm. **233**, 512, 1895; Höhnel, **234**, 395, 1896.
112) Kaßner, Arch. Pharm. **228**, 171, 1890; **232**, 375, 1894; **233**, 501, 1895; **237**, 409, 1899; **238**, 449, 1900; Dingl. Polyt. Journ. **274**, 3, 136, 183, 226, 270, 1889.
113) Elbs, Ztschr. Elektroch. **6**, 47, 1899; Elbs und Fischer, Ztschr. Elektroch. **7**, 343, 1901.
114) Hutchinson und Pollard, Chem. News **73**, 103, 1896; Journ. Chem. Soc. **63**, 1136, 1893.
115) Vanino und Hauser, Berichte **33**, 625, 1900.
116) Haber, Ztschr. Elektroch. **9**, 23 u. 390, 1903; Pietrusky, Österr. Chem. Ztg. **7**, 32; Senn, Ztschr. Elektroch. **11**, 229, 1905.
117) Betts, Electrochemical Industry **1**, 407, 1903.
118) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. Leipzig 1905. S. 284 f.
119) A. Classen, Ber. **27**, 163, 1903.
120) G. Vortmann, Lieb. Ann. **351**, 283, 1907.
121) Elster und Geitel, Phys. Ztschr. **7**, 84, 1906; **8**, 273, 1907.
122) H. E. Schmitz, Proc. Roy. Soc. London **72**, 177, 1903.
123) F. Kohlrausch und E. Grüneisen, Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1904, 1215.
124) F. Krafft, Ber. **36**, 1990, 1903.
125) A. Trillat, Compt. rend. **136**, 1205, 1903.
126) A. Joannis, Ann. chim. phys. [8] **7**, 5, 1906.
127) Gardner, North und Naylor, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 731, 1903.
128) J. F. Sacher, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 385, 1901.
129) F. A. H. Schreinemakers, Chem. Weekblatt **1**, 87, 1904.
130) R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 71, 1906.
131) R. Ruer, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 365, 1906.
132) E. Berl und G. Austerweil, Ztschr. Elektroch. **13**, 165, 1907.
133) Wells und Johnston, Amer. Journ. Science, Silliman **46**, 25, 1893; Ztschr. anorg. Chem. **4**, 117, 1893.
134) H. W. Foote u. L. H. Levy, Amer. Chem. Journ. **37**, 119, 1906.
135) Marino, Ztschr. anorg. Chem. **59**, 450, 1908.
136) John White und J. M. Nelson, Amer. Chem. Journ. **35**, 227, 1906.
137) A. Heiduschka, Arch. d. Pharm. **244**, 569, 1907.
138) John Wight, Amer. Chem. Journ. **31**, 1, 1904.
139) O. Ruff und Geisel, Ber. **38**, 2659, 1905.
140) Giolitti, Gaz. chim. ital. **32**, II, 340, 1902.
141) Rosenheim und V. J. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 13, 1906.
142) Grätz und Fromm, Wied. Ann. **54**, 636, 1895.
143) D. R. P. 139456 vom 7. 11. 1901.
144) G. Kaßner, Arch. Pharm. **241**, 696, 1903.
145) E. Schulze, Gummiztg. **18**, 749, 1904.
146) D. Strömholm, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 429, 1904.
147) F. Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **50**, 355, 1904.
148) Bakeland, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 391, 1905.
149) L. R. Morgan, The Journ. of Physical Chem. **8**, 416, 1906.
150) Mailhe, Compt. rend. **134**, 233, 1902.
151) Bellucci und Parravano, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **14**, I, 378 u. 457, 1905; Ztschr. anorg. Chem. **50**, 101 u. 107, 1906.
152) F. Streintz, Boltzmann-Festschrift 1904.
153) de Jong, Ztschr. analyt. Chem. **41**, 596, 1902.
154) A. v. Raalte, Ztschr. analyt. Chem. **43**, 36, 1904.

155) R. F. Weinland und Hugo Kühl, Ber. **39**, 2951, 1906.
156) C. N. Pahl, Arkiv för Kemi **2**, I, Nr. 6, 1, 1906.
157) R. Salvadori, Gazz. chim. italiana **34**, I, 87, 1904.
158) A. C. Cumming, Proc. Chem. Soc. **19**, 274, 1903.
159) Albert Colson, Compt. rend. **140**, 865, 1905.
160) Spencer C. Pickering, Proc. Chem. Soc. **23**, 35; Journ. Chem. Soc. London **91**, 307, 1907.
161) P. Lemoult, Compt. rend. **139**, 422, 1904.
162) A. de Schulten, Bull. Soc. franç. Minéral **27**, 109, 1904.
163) Julius Meyer und Eggeling, Ber. **40**, 1351, 1907.
164) F. Ducatte, Compt. rend. **134**, 1061, 1902.
165) Zehenter, Mon. f. Chemie **25**, 197, 1904.
166) A. Hollard, Compt. rend. **136**, 229, 1903; **138**, 142, 1904.
167) Schloßberg, Ztschr. analyt. Chem. **41**, 735, 1902.
168) L. Friedrich, Ed. Mallet, Ph. A. Guye, Mon. scient. [4] **20**, II, 517, 1906.
169) E. Spelta, Gaz. chim. ital. **34**, I, 262, 1904.
170) A. de Schulten, Bull. soc. franç. Minéral. **27**, 129, 1904.
171) Alvin J. Cox, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 226, 1906.
172) Rosenheim und Felix Jacobsohn, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 297, 1906.
173) K. Friedrich und A. Leroux, Metallurgie **2**, 536, 1906.
174) Franklin, Ztschr. anorg. Chem. **46**, 1, 1905.
175) A. Mailhe, Compt. rend. **132**, 1560, 1901.
176) Wells und Walden, Amer. Journ. Science, Silliman [3] **45**, 121, 1893; Ztschr. anorg. Chem **3**, 203, 1893; H. W. Foote, Amer. Chem. Journ. **37**, 124, 1907.
177) Bellucci und Parravano, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 542 und 631, 1906.
178) R. Abegg und A. C. Cumming, Ztschr. f. Elektroch. **13**, 19, 1907.
179) Dolezalek und Finckh, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 82, 1906.
179a) Dolezalek und Finckh, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 320, 1907.
180) A. Seyewetz und P. Trawitz, Compt. rend. **136**, 686, 1903.
181) A. Seyewetz und Biot, Compt. rend. **135**, 1120, 1902.
181a) Seyewetz und Trawitz, Compt. rend. **136**, 240, 1903.
182) Seyewetz und Trawitz, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**, 455, 1903.
183) Colson, Compt. rend. **136**, 675, 1903.
184) Colson, Compt. rend. **136**, 891, 1903.
185) Colson, Compt. rend. **136**, 1664, 1903.
186) P. Pfeiffer und P. Truskier, Berichte **37**, 1125, 1904; Truskier, Diss. Zürich 1904.
187) W. Esch, Chem.-Ztg. **27**, 297, 1903.
188) Schabus, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1850, April, S. 456.
189) O. Ehrhardt, Ann. d. Phys. N. F. **24**, 215, 1885.
190) Louguinine, Ann. chim. phys. [5] **27**, 398, 1882.
191) Lindner, Dissertation Erlangen 1903.
192) Regnault, Ann. chim. [3] **1**, 129, 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
193) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 92, 1872.
194) Berthelot, Thermochimie I, 338, Paris 1897.
195) R. Lorenz und H. T. Kalmus, Ztschr. physik. Chem. **59**, 17, 1907.
196) R. Lorenz und H. T. Kalmus, Ztschr. physik. Chem. **59**, 244, 1907.
197) A. Helfenstein, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 255, 1900.
198) G. Auerbach, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 1, 1901.
199) Mulder, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864.
200) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb., Braunschweig 1897, Bd. 2, S. 538.
201) Lichty, Amer. Chem. Journ. **25**, 469, 1903.
202) Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 288, 1884; **19**, 1, 1885.
203) M. Pleißner, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **26**, Heft 3, 1907. Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser. Berlin (Julius Springer), 1907.
204) W. Böttger, Ztschr. physik. Chem. **46**, 602, 1903.
205) Noyes, Ztschr. physik. Chem. **9**, 603, 1892.

206) v. Ende, Ztschr. anorg. Chem. **26**, 162, 1903; Diss. Göttingen 1899.
207) H. Fernau, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 327, 1898.
208) Ley, Berichte **30**, 2192, 1897.
209) E. P. Perman, Proc. Roy. Soc. London **79**, Serie A, 310, 1907.
210) R. Lorenz, H. Frei und A. Jabs, Ztschr. physik. Chem. **61**, 468, 1908.
211) R. Lorenz und G. Fausti, Ztschr. f. Elektroch. **10**, 630, 1904.
212) R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Ztschr. anorg. Chem. **52**, 41, 1907.
213) H. L. Wells, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 195, 1893.
214) Remsen und Herty, Amer. Chem. Journ. **14**, 81 u. 107, 1892.
215) W. W. Randall, Amer. Chem. Journ. **15**, 494, 1893.
216) Becquerel, Compt. rend. **34**, 29, 1852.
217) H. L. Wells, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 128, 1893.
218) H. L. Wells, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 195, 1893.
219) W. Reinders, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 126, 1900.
220) Spring und Romanoff, Ztschr. anorg. Chem. **13**, 34, 1897.
221) Rob. Otto und Drewes, Arch. Pharm. **228**, 495, 1890.
222) Vauquelin, Scherers Journal **4**, 51.
223) Greg, Phil. Mag. [4] **2**, 120, 1851.
224) Döbereiner, Schweigg. Journ. **17**, 255, 1816.
225) Cross und Seguira, Journ. Chem. Soc. **33**, 405, 1878.
226) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 272, 1824.
227) Rhodius, Lieb. Ann. **62**, 373, 1847.
228) D. Strömholm, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 429, 1904.
229) M. de K. Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 731, 1906.
230) R. Lorenz und M. G. Fox, Ztschr. physik. Chem. **63**, 109 u. 121, 1908.
231) M. Katayama, Ztschr. physik. Chem. **61**, 566, 1908.
232) R. Lorenz und M. Katayama, Ztschr. physik. Chem. **62**, 119, 1908.
233) J. N. Brönsted, Ztschr. phys. Chem. **56**, 645, 1906.
234) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 337.
235) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 89, 1875; [2] **16**, 329, 1877.
235a) F. L. Shinn, Journ. of. Phys. Chem. **11**, 537, 1907.
236) H. L. Wells und W. R. Johnston, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 117, 1893.
237) H. L. Wells und Wheeler, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 204, 1893.
238) Rob. Otto und Drewes, Arch. Pharm. **228**, 495, 1890.
239) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl. 1905, S. 564; Privatmitteilung.
240) Carnelley und Williams, Journ. Chem. Soc. **37**, 126, 1880.
241) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**, 489, 1876.
242) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
243) F. W. Clarke, Constants of nature. Part I, Washington. 1. Aufl. 1873, 2. Aufl. 1888.
244) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2[**12**, 92, 1875.
245) Czepinski, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 208, 1899.
246) Schmid, Pogg. Ann. **127**, 493, 1866.
247) Michaelis und Koethe, Ber. **5**, 999, 1873.
248) Brandes, Ann. Chem. **10**, 266, 1834.
249) Vogel, Journ. prakt. Chem. **22**, 148, 1841.
250) Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. [2] **7**, 200, 1867.
251) Abegg, Privatmitteilung.
252) Herty, Amer. Chem. Journ. **14**, 107, 1892; **18**, 290, 1895.
253) Schreinemakers, Ztschr. phys. Chem. **9**, 57, 1892.
254) Boullay, Ann. chim. phys. [2] **34**, 366, 1827.
255) Ditte, Ann. chim. phys. [5] **24**, 226, 1881; Compt. rend. **92**, 1341, 1881.
256) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **29**, 289, 1883.
257) Field, Chem. News **67**, 157, 1893.
258) Löwig, Nach Gmelins Handbuch, engl. Ausgabe 1850, V, 161.
259) Herty, Amer. Chem. Journ. **15**, 81, 1893.
260) A. Bogorodski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 216, 1894.
261) R. Otto und Drewes, Arch. Pharm. **229**, 179, 1891.
262) Thomas, Compt. rend. **126**, 1349, 1898.

263) Grissom und Thorp, Amer. Chem. Journ. **10**, 229, 1888.
264) Field, Chem. News **67**, 293, 1856.
265) Engelhardt, Journ. prakt. Chem. **67**, 293, 1856.
266) Ditte, Compt. rend. **94**, 1189, 1882; Ann. chim. phys. [5] **24**, 231, 1881.
267) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 523, 1868.
268) Denot, Journ. d. pharm. **20**, 1.
269) Kühn, Arch. Pharm. [2] **50**, 281, 1847.
270) Gregory, Journ. d. pharm. **18**, 24.
271) Bertrand, Bull. soc. min. d. France **4**, 1881.
272) Dietzel, Dingl. pol. Journ. **190**, 42, 1868.
273) Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 151, 1838.
274) G. S. Johnson, Journ. Chem. Soc. **33**, 189, 1878.
275) Grissom und Thorp, Amer. Chem. Journ. **10**, 229, 1888.
276) Liebig, Pogg. Ann. **25**, 546, 1832.
277) Völkel, Pogg. Ann. **58**, 135, 1843.
278) Stelzner, Min. Mitth. **1873**, 254.
279) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **10**, 505, 1887.
280) Pélabon, Compt. rend. **144**, 1159, 1907.
281) Margottet, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Paris 1879.
282) Margottet, Ann. Éc. Normale 1879.
283) H. Fay und C. B. Gillson, Amer. Chem. Journ. **27**, 81, 1902.
284) Millon, Ann. chim. phys. [3] **7**, 327, 1842.
285) Lewis, Dissertation, Breslau 1908.
286) Wächter, Journ. prakt. Chem. **30**, 329, 1843.
287) Marignac, Jahresb. f. Chem. **1855**, 398 f.
288) Sérullas, Ann. chim. phys. **46**, 306, 1831.
289) Roscoe, Lieb. Ann. **121**, 356, 1862.
290) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 96, 1841.
291) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 545, 1838.
292) Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **64**, 129, 1908.
293) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 257, 1852.
294) Lautsch, Journ. prakt. Chem. **100**, 65, 1867.
295) Kimmins, Journ. Chem. Soc. **55**, 148, 1889.
296) Geuther, Lieb. Ann. **219**, 56, 1883.
297) Ruer, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 265, 1906.
298) Ditte, Compt. rend. **94**, 1180, 1882.
299) Mitscherlich, Pogg. Ann. **49**, 403, 1840; Rammelsberg, Kristallographische Chemie 1855, S. 30.
300) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 612, 1861.
301) Grailich, Sitzber. Akad. Wien **28**, 282, 1858; Marx, Journ. prakt. Chem. **3**, 217, 1834.
302) Becquerel, Ann. chim. phys. [2] **51**, 105, 1832.
303) Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **19**, 451, 1840.
304) Frémy, Journ. pharm. chim. [3] **3**, 30, 1843.
305) Payen, Ann. chim. phys. [2] **66**, 37, 1837; [4] **8**, 302, 1866.
306) Yorke, Phil. Mag. **5**, 82, 1884.
307) Becquerel, Compt. rend. **34**, 29, 1852.
308) Calvert, Ann. chim. phys. [3] **8**, 253, 1843.
309) Behrens, Journ. pharm. chim. [3] **4**, 18, 1843.
310) A. Salmony, Chem.-Ztg. **31**, 955, 1907.
311) F. O. Doeltz und Wl. Mostowitsch, Metallurgie **4**, Heft 10, 1907.
312) F. O. Doeltz und C. A. Graumann, Metallurgie **3**, 406, 1906.
313) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 18, 86, 1875; Thermoch. Untersuch. Bd. 3, S. 329.
314) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] **30**, 191, 1873.
315) F. O. Doeltz und C. A. Graumann, Metallurgie **4**, Heft 12, 1907.
316) F. J. Brislee, Journ. Chem. Soc. **93**, 154, 1908.
317) F. Damm und F. Krafft, Berichte **40**, 4775, 1907.
318) Mitscherlich, Pogg. Ann. **49**, 403, 1840.

319) Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 1, 1903.
320) Müller, Pogg. Ann. **136**, 51, 1869.
321) Helier, Bull. soc. chim. [3] **21**, 43, 1899.
322) Wright und Luft, Berichte **11**, 2143, 1878.
323) Schlagdenhaufen und Pagel, Compt. rend. **128**, 309, 1899.
324) Delépine und Hallopeau, Bull. soc. chim. [3] **21**, 948, 1899.
325) Delépine, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1167, 1903.
326) Moissan, Compt. rend. **136**, 586, 1903; Bull. soc. chim. [3] **27**, 433, 1902.
327) Winkler, Berichte **24**, 873, 1891.
328) Moissan, **133**, 20, 1901; Bull. soc. chim. [3] **27**, 433, 1902.
329) Moissan, Compt. rend. **134**, 1871, 1902; Bull. soc. chim. [3] **27**, 1143, 1147, 1902.
330) Tarugi, Gazz. chim. ital. **29**, I, 509, 1899.
331) Moissan, Compt. rend. **119**, 16, 1894; Le four électrique 324 (1. Aufl. 1897).
332) Isambert, Compt. rend. **102**, 1313, 1886.
333) Oechsner de Coninck und L. Arzalier, Bull. Acad. roy. Belg. **1907**, 713, 800.
334) Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl., S. 473.
335) A. Jäger, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 22, 1901.
336) J. Babé und W. Witter, D. R. P. 198072 vom 4./9. 1906. Chem. Centralbl. [**1908**, I, 1863.
337) W. Schrauth, Seifensieder-Ztg. **35**, 441, 1908.
338) Lüdeking, Amer. Chem. Journ. **13**, 120, 1891.
339) Payen, Ann. chim. phys. [2] **66**, 49, 1837; [4] **8**, 302, 1866.
340) Kohlrausch, Berl. Akad.-Ber. **1897**, S. 90.
341) Thomsen, Thermoch. Unters. **1**, 387.
342) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1177, 1874.
343) J. Rubenhauer, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 331, 1902.
344) W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 474, 1901.
345) Bonnet, Compt. rend. **117**, 518, 1893.
346) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 2. franz. Ausgabe, IV, 73.
347) Durand, N. Journ. Pharm. **2**, 311.
348) Jammes, N. Journ. Pharm. **3**, 256.
349) Filhol, Compt. rend. **19**, 761, 1844.
350) Ditte, Ann. chim. phys. [5[**24**, 250, 1881.
351) André, Compt. rend. **104**, 359, 1887.
352) K. Friedrich und A. Leroux, Metallurgie **5**, 355, 1908.
353) Lacroix, Compt. rend. **143**, 727, 1906.
354) Zambonini, Compt. rend. **143**, 919, 1906.
355) Winkelblech, Lieb. Ann. **21**, 21, 1836.
356) Rodwell, Journ. Chem. Soc. **45**, 167, 1884.
357) Emerson-Reynolds, Journ. Chem. Soc. **45**, 167, 1884.
358) Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **25**, 284, 1901.
359) Spring, Berichte **16**, 999, 1883; Ztschr. phys. Chem. **18**, 553, 1895.
360) L. Colomba, Atti R. Accad. d. Lincei Roma [5] **15**, II, 636, 1906.
361) F. W. Clarke, Constants of Nature, Washington 1873, 1888.
362) Mourlot, Compt. rend. **123**, 54, 1896.
363) Guinchant, Compt. rend. **134**, 1224, 1902.
364) K. Friedrich, Metallurgie **4**, 479 u. 671, 1907.
365) K. Friedrich, Metallurgie **5**, 23, 1908.
366) Damm und Krafft, Ber. **40**, 4775, 1907.
367) v. Aubel, Compt. rend. **135**, 456, 734, 1902.
368) Thomsen, Thermoch. Unters. **3**, 453.
369) Berthelot, Thermochim. **1**, 341; Ann. chim. phys. [5] **4**, 187, 1875.
370) Tilden, Proc. Roy. Soc. **71**, 220, 1903; Phil. Trans. A. **201**, 37, 1903.
371) Rodwell, Journ. Chem. Soc. [2] **1**, 42, 1863.
372) Emerson-Reynolds, **45**, 167, 1884; Berichte **17**, 519, 1884.
373) Descotils, Ann. chim. phys. [2] **55**, 441, 1833.
374) Rose, Pogg. Ann. **42**, 540, 1837.
375) Fellenberg, Pogg. Ann. **50**, 73, 1840.
376) Rivot, Beudant und Daguin, Ann. min. [5] **4**, 221, 1853.

377) Mailfert, Compt. rend. **94**, 860, 1186, 1882.
378) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **33**, 156, 1826.
379) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **62**, 381, 1836.
380) Weiller, Chem.-Ztg. **32**, 342, 1908.
381) Geelmuyden, Compt. rend. **130**, 1026, 1900.
382) Bolton, Chem. News **38**, 168, 1878.
383) O. Weigel, Ztschr. phys. Chem. **55**, 293, 1907.
384) Schenck und Raßbach, Berichte **40**, 2185, 2947, 1907; **41**, 2917, 1908.
385) Jenkins und Smith, Journ. Chem. Soc. **71**, 666, 1897.
386) W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem. **59**, 273, 1908.
387) Doeltz und Graumann, Metallurgie **3**, 441, 1906.
388) L. Rosenthaler, Arch. Pharm. **245**, 259, 1907.
389) Levallois, Compt. rend. **96**, 1666, 1883.
390) Viard, Bull. soc. chim. [3[**29**, 455, 1903.
391) Parmentier, Compt. rend. **114**, 298, 1892.
392) Hunsfeld, Journ. prakt. Chem. **7**, 27, 1836.
393) Hofmann und Wölfl, Berichte **37**, 249, 1904.
394) Carmichael, Engl. Pat. 17580, 1902.
395) Doeltz, Metallurgie **2**, Heft 19, 1906.
396) Letts, Berichte **3**, 922, 1870.
397) Fogh, Compt. rend. **110**, 522, 571, 1890; Ann. chim. phys.]6] **21**, 45, 1890.
398) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 308, 1842.
399) H. Rose, Pogg. Ann. **12**, 288, 1828.
400) Wurtz, Ann. chim. phys. [3[**43**, 327, 1855.
401) H. Rose, Pogg. Ann. **9**, 42, 221, 1827.
402) Rammelsberg, Lieb. Ann. **132**, 489, 1867.
403) Amat, Compt. rend. **110**, 901, 1890; Ann. chim. phys. [6] **24**, 315, 1891.
404) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **16**, 214, 1846.
405) Heintz, Pogg. Ann. **73**, 122, 1848.
406) Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] **22**, 505, 1848.
407) Debray, Ann. chim. phys. [3] **61**, 444, 1861.
408) Berzelius, Ann. chim. phys. **2**, 161, 1816.
409) Manroß, Lieb. Ann. **82**, 348, 1852.
410) Debray, Ann. chim. phys. [3] **61**, 419, 1861.
411) Ditte, Compt. rend. **96**, 846, 1227, 1883.
412) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **8**, 532, 1886.
413) Gerhardt, Lieb. Ann. **72**, 85, 1849.
414) Dujardin, Journ. prakt. Chem. **15**, 309, 1838.
415) Schwarzenberg, Lieb. Ann. **65**, 133, 1848.
416) Reynoso, Compt. rend. **34**, 795, 1852.
417) Ouvrard, Compt. rend. **110**, 1333, 1890.
418) Warschauer, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 137, 1903.
419) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 253, 353, 1849.
420) Fleitmann und Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 304, 1848.
421) Streng, Lieb. Ann. **129**, 238, 1864.
422) Kühn, Arch. Pharm. [2] **69**, 273, 1849.
423) C. Reichard, Berichte **27**, 1019, 1894.
424) Berzelius, Ann. chim. phys. [2] **11**, 233, 1819.
425) Filhol, Journ. Pharm. Chem. [2] **14**, 331, 1848.
426) Simon, Pogg. Ann. **40**, 411, 1837.
427) Schafarik, Wien. Ber. [2] **47**, 256, 1863.
428) Salkowski, Journ. prakt. Chem. **104**, 129, 1868.
429) Graham, Pogg. Ann. **32**, 51, 1834.
430) Duvillier, Berichte **9**, 189, 1876.
431) Lefèvre, Ann. chim. phys. [6] **27**, 25, 1892.
432) Schabus, Pogg. Ann. **100**, 297, 1857.
433) Sp. U. Pickering, Proc. Chem. Soc. **23**, 35, 1907; Journ. Chem. Soc. **91**, 307, 1907.
434) Senderens, Bull. soc. chim. [3], **21**, 57, 1899.

435) Ebel, Berichte **22**, 3044, 1889.
436) Beilstein und Bläse, Bull. Akad. St. Petersb. N. S. I, 97, 1889; Ref. Berichte **22**, 530, 1889.
437) Brunner, Pogg. Ann. **44**, 137, 1837; Journ. prakt. Chem. **10**, 196, 1837.
438) Stenhouse und Hallitt, Dingl. polyt. Journ. **162**, 373, 1861; Chem. Centralbl. **1861**, 800.
439) Hermann, Journ. prakt. Chem. **34**, 179, 1845.
440) Heddle, Phil. Mag. [4] **12**, 126, 1856.
441) D. R. P. 50134; Patentbl. **11**, 58, 1890.
442) Marshall, Journ. Chem. Soc. **59**, 782, 1891.
443) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 171, 1826.
444) Jul. Meyer, Berichte **34**, 3606, 1901.
445) Carpenter, Proc. Chem. Soc. **17**, 212, 1901; Journ. Chem. Soc. **81**, 1, 1902.
446) Thomsen, Thermoch. Unters. **1**, 385.
447) Sénarmont s. bei Rammelsberg, Kristallogr. chem. Forschungen 1857, S. 32 f.
448) Fogh, Compt. rend. **110**, 524, 1890.
449) Fogh, Compt. rend. **110**, 522, 1890.
450) Fordos und Gélis, Compt. rend. **15**, 920, 1842; Lieb. Ann. **44**, 217, 1842; Ann. chim. phys. [3] **8**, 349, 1843.
451) Keßler, Pogg. Ann. **74**, 249, 1848.
452) Chancel und Diacon, Compt. rend. **56**, 710, 1863.
453) Lumière und Seyewetz, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 792, 1902.
454) Wackenroder, Lieb. Ann. **60**, 189, 1846.
455) Berzelius, Lehrb. 1856, Bd. 3, S. 749 f.
456) Fonzes-Diacon, Bull. Soc. Chim. [3] **23**, 721, 1900.
457) Kernsten, Pogg. Ann. **46**, 277, 1839.
458) Sacc, Ann. chim. phys. [3] **21**, 119, 1847.
459) Schaffarik, Wien. Akad. Ber. **47**, 256, 1863.
460) Michel, Thèse, Paris 1889; zitiert nach Moissan, Chim. min. Bd. IV, 1011, Paris 1905.
461) Barfoed, Journ. prakt. Chem. **108**, 14, 1869.
462) F. C. Mathers, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 1374, 1908.
463) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 220, 1824.
464) Faraday, Pogg. Ann. **18**, 568, 1830.
465) Berthelot, Compt. rend. **133**, 659, 1901.
466) Simmonds, Proc. Chem. Soc. **19**, 218, 1903; Journ. Chem. Soc. **83**, 1449, 1903.
467) Simmonds, Proc. Chem. Soc. **20**, 91, 1904; Journ. Chem. Soc. **85**, 681, 1904.
468) Wl. Mostowitsch, Metallurgie **4**, 647, 1907.
469) Marignac, Ann. min. [5] **15**, 251, 1859.
470) Rose, Pogg. Ann. **29**, 455, 1833.
471) Soubeiran, Journ. Pharm. Chem. **11**, 31, 1825.
472) Le Chatelier, Bull. soc. chim. [3] **21**, 35, 1899.
473) Lachaud und Lepierre, Bull. soc. chim. [3] **6**, 212, 1891.
474) Manroß, Lieb. Ann. **82**, 359, 1852.
475) Bourgeois, Bull. soc. chim. [2] **47**, 833, 1887.
476) Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **64**, 159, 1908.
477) A. Cox, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 232, 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1694, 1906.
478) Toelle und vom Hofe, D. R. P., Kl. 22 f., Nr. 168972 vom 17./5. 1905.
479) Drevermann, Lieb. Ann. **89**, 11, 1853.
480) Hermann, Pogg. Ann. **28**, 162, 1833.
481) Autenrieth, Berichte **35**, 2057, 1902.
482) Preis und Reýmann, Berichte **13**, 340, 1880.
483) Gröger, Ztschr. anorg. Chem. **58**, 412, 1908.
484) Boussingault, Ann. chim. phys. [2] **54**, 264, 1833.
485) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **4**, 109, 1842.
486) Winkelblech, Journ. prakt. Chem. **1837**, 227.
487) Maumené, Bull. Soc. chim. **1872**, 144.

488) Heusser, Jahresber. **1851**, 434.
489) Boedeker, Jahresber. **1860**, 17.
490) Schröder, Berichte **14**, 21, 1881.
491) Barfoed, Journ. prakt. Chem. **108**, 1, 1869.
492) Heintz, Jahresber. **1856**, 558.
493) Berthelot, Ann. chim. phys. **46**, 487, 1856.
494) Maumené, Bull. Soc. chim. **13**, 194, 1870.
495) H. Cantoni und L. Maurie, Bull. Soc. chim. [4] **3**, 929, 1908.
496) Erdmann, Lieb. Ann. **21**, 14, 1837.
497) Brett, Lieb. Ann. **23**, 133, 1837.
498) Heintz, Jahresber. **1860**, 261.
499) Schiff, Jahresber. **1862**, 304.
500) Dessaignes, Ann. Chem. Suppl. **2**, 245, 1862/63.
501) Przybytek, Berichte **17**, 1412, 1884.
502) Buignet, Jahresber. **1861**, 15.
503) Schröder, Berichte **14**, 1607, 1881.
504) Brooke, Ann. of Phil. **22**, 374.
505) Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 28, 1853.
506) Wöhler, Lieb. Ann. **29**, 63, 1839.
507) Thomsen, Thermochem. Unters. I, 381; Leipzig.
508) Oudemans, Jahresber. **1868**, 29.
509) Pharmac. of the United States, 1900.
510) Gerlach, Dingl. polyt. Journ. **181**, 129, 1866; Ztschr. analyt. Chem. **8**, 245, [1869.
511) Long, Wied. Ann. **11**, 37, 1880.
512) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. **27**, 271, 1888.
513) Schiff, Lieb. Ann. **110**, 67, 1859.
514) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39, 1855.
515) Wagner, Ztschr. physik. Chem. **5**, 36, 1890.
516) de Lannoy, Ztschr. physik. Chem. **18**, 443, 1895.
517) G. Tammann, Acad. Petersb. Mém. **35**, Nr. 9, 1887; Ztschr. physik. Chem. [**2**, 42, 1888
518) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **59**, 589, 1891.
519) Raoult, Ann. chim. phys. [6] **4**, 407, 1885.
520) Kahlenberg, Ztschr. physik. Chem. **17**, 577, 1895.
521) Trey, Ztschr. physik. Chem. **22**, 433, 1897.
522) G. Jäger, Wien. Akad. Ber. **96**, Juli 1887; vgl. Ref. Ztschr. physik. Chem. **2**, [102, 1888.
523) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 95, 1875.
524) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 192, Leipzig.
525) Plöchl, Berichte **13**, 1645, 1880.
526) Parsons, Journ. of Phys. Chem. **11**, 659, 1907.
527) Wöhler, Lieb. Ann. **29**, 63, 1839.
528) Schindler, Arch. Pharm. [2] **41**, 129, 1845.
529) Löwe, Journ. prakt. Chem. **98**, 385, 1866.
530) E. Luther und W. Volck, V. St. Amer. Pat. 903389, 1908.
531) Carius, Lieb. Ann. **125**, 87, 1863.
532) Kopp, Einleitung in die Kristallographie 1849.
533) Rammelsberg, Kristallogr. Chemie S. 117, 1855.
534) Morel, Bull. Soc. Min. **13**, 337, 1890.
535) Hauer, Wien. Akad. Ber. **39**, 439, 1860.
536) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **9**, 267, 1892.
537) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **4**, 201, 1889.
538) Le Blanc und Rohland, Ztschr. physik. Chem. **19**, 277, 1896.
539) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 96, 1875.
540) Maumené, Compt. rend. **97**, 1215, 1883.
541) Guthrie, Phil. Mag. [5] **18**, 22, 105, 1884.
542) Kremers, Pogg. Ann. **92**, 497, 1854.
543) Michel und Kraft, Ann. chim. phys. [3] **41**, 471, 1854.
544) Mulder, Bijdragen tot de Geschiedenis van Het Scheikundig Gebonden Water. Rotterdam 1864.
545) Noyes, Ztschr. physik. Chem. **6**, 256, 1890.

546) Gilbault, Ztschr. physik. Chem. **24**, 436, 1897.
547) de Lannoy, Ztschr. physik. Chem. **18**, 443, 1895.
548) Scheffer, Ztschr. physik. Chem. **2**, 400, 1888.
549) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 87, 1875; [2] **17**, 177, 1878.
550) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 101, 1875.
551) Thomsen, Thermochem. Unters., Bd. III.
552) Bindel, Wied. Ann. **40**, 370, 1890.
553) Hausrath, Ann. Phys. [4] **9**, 543, 1902.
554) Le Blanc und Noyes, Ztschr. physik. Chem. **6**, 386, 1890.
555) de Coppet, Ann. chim. phys. [4] **25**, 548, 1872.
556) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 607, 1872.
557) Guthrie, Phil. Mag. [5] **2**, 214, 1876.
558) de Coppet, Ztschr. physik. Chem. **22**, 239, 1897.
559) Franke, Ztschr. physik. Chem. **16**, 463, 1895.
560) Rosenheim und V. J. Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 13, 1906.
561) Claus, Lieb. Ann. **179**, 132, 1875.
562) Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 576, 1895.
563) Long, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 693, 1896.
564) Le Blanc, Ztschr. physik. Chem. **8**, 322, 1891.
565) Jahn, Ztschr. physik. Chem. **18**, 415, 1895.
566) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
567) Greinacher, Ann. Phys. [4] **24**, 79, 1907.
568) Athanasesko, Bull. Soc. chim. [3] **13**, 177, 1895.
569) Athanasesko, Bull. Soc. chim. [3] **15**, 1078, 1896.
570) Vogel, Lieb. Ann. **94**, 97, 1855.
571) André, Compt. rend. **100**, 639, 1885.
572) Calvert, Compt. rend. **22**, 480, 1846.
573) Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] **18**, 178, 1846.
574) Smolka, Monatsh. Chem. **6**, 195, 1885.
575) Morawski, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 414, 1880.
576) Wakemann und Wells, Amer. Chem. Journ. **9**, 299, 1887.
577) J. Traube, Ztschr. anorg. Chem. **8**, 26, 1895.
578) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
579) Gérardin, Ann. chim. phys. [4] **5**, 129, 1865.
580) de Bruyn, Ztschr. phys. Chem. **10**, 783, 1892.
581) Werner (nach Versuchen von Schmujlow), Ztschr. anorg. Chem. **15**, 21, 1897.
582) Franklin, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 1, 1905.
583) Gaubert, Compt. rend. **143**, 776, 1906.
584) Pohl, Wien. Akad. Ber. **6**, 597, 1851.
585) Berzelius, Pogg. Ann. **19**, 312, 1830.
586) Pincussohn, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 379, 1897.
587) Berzelius, Ann. chim. **84**, 5, 1812.
588) Chevreul, Ann. chim. **83**, 67, 1812; **84**, 5, 1812.
589) Peligot, Ann. chim. phys. [3] **2**, 87, 1841.
590) Bromeis, Ann. Chem. Pharm. **72**, 38, 1849.
591) v. Lorenz, Wien. Akad. Ber. **24**, 1133, 1857.
592) Peters, Ztschr. anorg. Chem. **11**, 116, 1896.
593) Lang, Journ. prakt. Chem. **86**, 300, 1862.
594) Chilesotti, Rend. d. Acc. d. Lincei **17** (I) 824, 1908.
595) Chilesotti, Rend. d. Acc. d. Lincei **17** (II) 173, 1908.
596) Chilesotti, Rend. d. Acc. d. Lincei **17** (II) 288, 1908.
597) Chilesotti, Rend. d. Acc. d. Lincei **17** (II) 377, 1908.
598) Chilesotti, Rend. d. Acc. d. Lincei **17** (II) 474, 1908.
599) Nicklès, Journ. prakt. Chem. **45**, 374, 1847.
600) Gomès, Compt. rend. **34**, 187, 1852.
601) Labendzinski, Diss. Breslau, 1904; Abegg, Ztschr. Elektroch. **10**, 77, 1904.
602) Fischer, Pogg. Ann. **74**, 115, 1847.
603) Hampe, Ann. Pharm. **125**, 334, 1863.
604) Lang, Sv. Vetensk. Akad. Handling. 1860; Jahresb. **1862**, 162.

605) Jamieson, Amer. Chem. Journ. **38**, 614, 1907.
606) Gerhardt, Lieb. Ann. **72**, 74, 1849,
607) Hayes, Quart. Journ. Chem. Soc. **13**, 335.
607a) Meldrum, Proc. Chem. Soc. **24**, 97, 1908.
608) Noyes, Ztschr. physik. Chem. **6**, 372, 1889.
609) Kopp, Lieb. Ann. **34**, 260, 1840.
610) F. Isaak, Journ. Chem. Soc. **93**, 384, 1908.
611) Frémy, Compt. rend. **63**, 714, 1866.
612) Drevermann, Lieb. Ann. **87**, 120, 1853.
613) Berzelius, Pogg. Ann. **47**, 199, 1839.
614) Lefort, Journ. Pharm. [3] **15**, 26, 1849.
615) Rose, Pogg. Ann. **95**, 284, 1855.
616) Riban, Compt. rend. **93**, 2026, 1881.
617) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 44, 1880.
618) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 176, 1875.
619) Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. **44**, 197, 1903; **50**, 356, 1904.
620) Brill, Ztschr. phys. Chem. **57**, 736, 1907.
621) Debray, Compt. rend. **86**, 513, 1878.
622) Rose, Pogg. Ann. **84**, 52, 1851; **95**, 284, 1855.
623) Lefort, Journ. Pharm. [3] **15**, 26, 1849.
624) Altmann, Ztschr. anorg. Chem. **52**, 219, 1907.
625) Hawley, Journ. Physic. Chem. **10**, 654, 1906.
626) Lacroix, Bull. Soc. Min. **8**, 35, 1885.
627) Soubeiran, Journ. Pharm. Chem. **11**, 31, 1825.
628) York, Phil. Mag. **5**, 82, 1830.
629) Stahlmann, Dingl. Polyt. Journ. **180**, 366, 1866.
630) Salmony, Chem.-Ztg. **31**, 955, 1907.
631) Davis und Klein, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 848, 1907.
632) Frölich, D.R.P. 178983; Chem. Centralbl. 1907, I, 857.
633) Kuhlmann, Ann. chim. phys. **29**, 286, 1839.
634) Friedel und Sarasin, Bull. Soc. Min. **6**, 121, 1883.
635) Rammelsberg, Pogg. Ann. **85**, 141, 1852.
636) Bertrand, Berichte **5**, 1058, 1872.
637) Thomson, Journ. prakt. Chem. **22**, 418, 1841.
638) Ditte, Compt. rend. **93**, 64, 1881.
639) v. Lang, Wien. Akad. Ber. **36**, 241, 1859.
640) Dauber, Pogg. Ann. **108**, 444, 1859.
641) de Schulten, Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 726, 1903.
642) Guignet, Compt. rend. **103**, 873, 1886.
643) Manroß, Lieb. Ann. **82**, 348, 1852.
644) Macé, Compt. rend. **36**, 825, 1853.
645) Kuhlmann, Ann. chim. phys. [3] **1**, 496, 1841.
646) Thwing, Ztschr. physik. Chem. **14**, 286, 1894.
647) Hausmann, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 110, 1904.
648) Boussingault, Ann. chim. phys. [4] **12**, 426, 1867.
649) Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. III, S. 337; Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 96, 1875.
650) Rodwell, Chem. News **15**, 137, 1867.
651) Fresenius, Ann. Chem. Pharm. **59**, 125, 1876.
652) Rodwell, Chem. News **11**, 50, 1865.
653) Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. **44**, 231, 1903; **50**, 356, 1904.
654) Dolezalek, Ztschr. Elektroch. **5**, 335, 1899.
655) Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators, Halle 1901.
656) Schultz, zitiert nach Seidell, Solubilities, 1907; das dortige Zitat: Pogg. Ann. **113**, 137, 1861, ist falsch; vielleicht liegt eine Verwechslung mit [669]) vor, doch sind die von Seydell angegebenen Löslichkeitsdaten daselbst nicht aufgeführt.
657) Rodwell, Journ. Chem. Soc. **15**, 59, 1862.
658) Findlay, Ztschr. physik. Chem. **34**, 409, 1900.
659) Noyes und Whitcomb, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 756, 1905.
660) Dibbits, Ztschr. analyt. Chem. **13**, 137, 1874.

661) J. J. Fox, Proc. Chem. Soc. **23**, 199, 1907.
662) Lenssen, Journ. prakt. Chem. **85**, 89, 1862.
663) Löwenthal, Journ. prakt. Chem. **60**, 267, 1853.
664) Colson, Compt. rend. **124**, 81, 1897.
665) Schnabel, Handb. d. Metallhüttenkde. Bd. 1, S. 600 f., 1901; Hofmann, The Metallurgy of Lead, S. 138.
666) Kühn, Arch. d. Pharm. [2] **50**, 285, 1847.
667) Frankland, Proc. Roy. Soc. **46**, 304, 1890.
668) Toelle und vom Hofe, Pat. Chem. Centralbl. **1907**, II, 1719.
669) Schultz, Pogg. Ann. **133**, 137, 1868.
670) Wöhler und Litton, Ann. Chem. **43**, 126, 1842.
671) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **38**, 256, 1828; [2] **43**, 287, 1830.
672) Becquerel, Compt. rend. **63**, 1, 1866.
673) Schulze, Berichte **17**, 2705, 1884.
674) Cahours, Ann. Chem. **122**, 67, 1862.
675) Cahours, Jahresber. **1861**, 552.
676) Butlerow, Jahresber. **1863**, 476.
677) Buckton, Ann. Chem. **112**, 226, 1859.
678) Frankland und Lawrance, Journ. Chem. Soc. **35**, 245, 1879.
679) Klippel, Jahresber. **1860**, 380.
680) Löwig, Ann. Chem. **88**, 318, 1853. [1895.
681) Ghira, Gazz. chim. ital. **24**, I, 309, 1894; Ref. Ztschr. physik. Chem. **17**, 558,
682) Polis, Berichte **20**, 717 u. 3331, 1887.
683) Polis, Berichte **21**, 3425, 1888.
684) K. A. Hofmann und V. Wölfl, Berichte **40**, 2425, 1907.
685) Tafel, Berichte **39**, 3626, 1906.
686) Werner und Pfeiffer, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 100, 1898.
687) Jacquelain, Compt. rend. Trav. chim. **1851**, 1.
688) Millon, Journ. Pharm. Chem. [2] **28**, 299, 1842.
689) Sobrero und Selmi, Jahresber. **1850**, 322.
690) Rivot, Baudan und Daguin, Ann. min. [5] **4**, 239, 1853.
691) Niklès, Compt. rend. **63**, 1118, 1867.
692) Ditte, Compt. rend. **91**, 765, 1881.
693) Nikoljukin, Journ. russ. physik. chem. Ges. **1885**, 207.
694) Classen und Zahorski, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 100, 1893.
695) Schabus, Wien. Akad. Ber. **1850**.
696) Wells, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 335, 1893.
697) Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 139, 1825.
698) Wernicke, Pogg. Ann. **141**, 109, 1870.
699) Becquerel, Ann. chim phys. [3] **8**, 405, 1843.
700) Beetz, Pogg. Ann. **61**, 209, 1844.
701) Wöhler, Lieb. Ann. **146**, 263, 1868.
702) Leuchs, Berichte **20**, 152, 1887.
703) Fehrmann, Berichte **15**, 1882, 1882.
704) Böttger, Journ. prakt. Chem. **73**, 492, 1858; **76**, 235, 1859.
705) Geuther, Lieb. Ann. **96**, 382, 1855.
706) Wöhler, Lieb. Ann. **90**, 383, 1854.
707) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. **24**, 172, 1832.
708) Levol, Ann. chim. phys. [2] **75**, 108, 1840.
709) Reynoso, Compt. rend. **32**, 646, 1851.
710) Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. Basel **2**, 20.
711) Bayley, Phil. Mag. [5] **7**, 126, 1879. [1901, II, 1101.
712) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. 124512; Chem. Centralbl.
713) Breithaupt, Journ. prakt. Chem. **10**, 508, 1837.
714) Tscheltzow, Compt. rend. **100**, 1458, 1885.
715) Streintz, Wied. Ann. **53**, 698, 1894.
716) Streintz und G. Neumann, Wied. Ann. **41**, 97, 1890.
717) Shields, Chem. News **65**, 87, 1892.
718) Bädeker, Ann. Phys. [4] **22**, 749, 1907.

719) Franke, Ztschr. physik. Chem. **16**, 477, 1895.
720) Tower, Ztschr. physik. Chem. **18**, 20, 1895.
721) Frenzel, Fritz und V. Meyer, Berichte **30**, 2515, 1897.
722) Kahlenberg und Mc Daniel, Vortrag auf der 9. Generalversammlung der Amer. Elektroch. Soc. Ithaka, N. Y. 1906.
723) Russel, Journ. Chem. Soc. **77**, 352, 1900.
724) Vanino und Hauser, Berichte **33**, 625, 1900.
725) Vauquelin, Ann. chim. phys [1] **62**, 221, 1807.
726) Schöne, Lieb. Ann. **196**, 72, 1879.
727) Thénard, Traité di chim. **1**, 217.
728) Michel und Grandmougin, Berichte **26**, 2565, 1893.
729) Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinb. **18**, 63, 1892.
730) Morawski, Monatsh. Chem. **10**, 578, 1889.
731) Russel und Smith, Journ. Chem. Soc. **77**, 340, 1900.
732) Vogel, Kastn. Archiv **4**, 434, 1825.
733) Marino, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 233, 1908.
734) Farsoë, Ztschr. analyt. Chem. **46**, 308, 1906.
735) Ebell, Repert. analyt. Chem. **6**, 141, 1886.
736) Brunck, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 244, 1895.
737) Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 13, 1903.
738) Perleberg, Pogg. Ann. **136**, 51, 1860.
739) Wright und Luft, Journ. Chem. Soc. **33**, 1, 504, 1878.
740) Frémy, Ann. chim. phys. [3] **12**, 488, 1844.
741) Seidel, Journ. prakt. Chem. **20**, 200, 1879.
742) Höhnel, Arch. Pharm. **232**, 222, 1894.
743) Parravano und Calcagni, Gazz. chim. ital. **37**, II, 264, 1907.
744) Kassner, D.R.P. 52459; Berichte **23** Ref. 517, 1890; Arch. Pharm. **232**, 375, [1894.
745) Le Chatelier, Compt. rend. **117**, 109, 1894.
746) Kaßner, Chem.-Ztg. **15**, 301, 1891; **13**, 1242, 1893.
747) Schaffner, Lieb. Ann. **51**, 175, 1844.
748) Burton, Dingl. polyt. Journ. **167**, 361, 1863.
749) Levol, Journ. Pharm. Chim. [3] **34**, 358, 1858.
750) Schönbein, Journ. prakt. Chem. **74**, 323, 1858.
751) Jacquelain, Journ. prakt. Chem. **53**, 151, 1851.
752) Le Chatelier, Bull. soc. chim. [3] **17**, 791, 1897.
753) Müller, Pogg. Ann. **136**, 51, 1869.
754) Schlagdenhauffen und Pagel, Compt. rend. **128**, 309, 1899.
755) Beck, Ztschr. analyt. Chem. **47**, 465, 1908.
756) Lux, Ztschr. analyt. Chem. **19**, 153, 1880.
757) Topf, Ztschr. analyt. Chem. **26**, 296, 1887.
758) Marchese, Gazz. chim. ital. **37**, II, 289, 1907.
759) Brauner, Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. **1885**, 295; Ztschr. anorg. [Chem. **7**, 2, 1894.
760) J. Königsberger, Ztschr. Elektrochem. **15**, 97, 1909.
761) Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896.
762) W. Schmidt, Ann. Phys. [4] **9**, 919, 1902; **11**, 114, 1903.
763) Dolezalek, Theorie d. Bleiakkumulators, S. 80. Halle a. S. 1901.
764) Fock, Ztschr. f. Krystallogr. **28**, 337, 1897.
765) Marino, Ztschr. anorg. Chem. **59**, 450, 1908.
766) Huntington-Heberlein, D. R.-P. 95601, 1897.
767) Borchers, Metallurgie **2**, 1, 1905.
768) Mac Intosh, The Journ. of Phys. Chem. **2**, 185, 1898.
769) Cl. Immerwahr, Ztschr. Elektrochem. **7**, 477, 625, 1900/01.
770) Linck und Möller, Berichte **41**, 1404, 1908.
771) Moissan und Siemens, Compt. rend. **138**, 657, 1904.
772) Curtius, Berichte **24**, 3341, 1891.
773) Curtius und Rissom, Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 261, 1898.
774) Bley, Journ. prakt. Chem. **39**, 23, 1846; **50**, 380, 1850.
775) Stammer, Lieb. Ann. **70**, 296, 1849.
776) Heycock und Neville, Chem. News **62**, 280,1891.

777) Reich, Journ. prakt. Chem. **78**, 328, 1859.
778) Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 26, 1860.
779) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **37**, 109, 1884.
780) Kahlbaum, Roth und Siedler, Ztschr. anorg. Chem. **29**, 278, 1902.
781) Vicentini und Omodei, Ann. Phys. Beibl. **12**, 176, 1888.
782) St. Claire-Deville, Compt. rend. **40**, 769, 1855.
783) Roberts und Wrightson, Nature **24**, 470, 1881.
784) Siedentopf, Diss. Göttingen 1897; Ref. Ztschr. physik. Chem. **24**, 166, 1892.
785) Naccari, Atti Accad. Sc. Torino **23**, 107, 1887/88.
786) Schuller, Wied. Ann. **18**, 319, 1883.
787) Tafel, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 312, 1902.
788) Lunge und Schmid, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 451, 1892. [1867, 325.
789) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, Leipzig,
790) Müller, Ztschr. anorg. Chem. **26**, 56, 1901.
791) Caspari, Ztschr. physik. Chem. **30**, 89, 1899.
792) Stas, Bull. de l'Acad. roy. d. Belg. **10**, 295.
793) Kahlenberg, Ztschr. physik. Chem. **17**, 580, 1895.
794) J. H. Gladstone, Proc. Roy. Soc. Lond. **60**, 140, 1897.
795) O. Lehmann, Ztschr. Kristallogr. **17**, 274, 1889.
796) Berget, Compt. rend. **110**, 76, 1890.
797) G. Meyer, Wied. Ann. **61**, 225, 1897.
798) Guldberg, Ztschr. physik. Chem. **1**, 234, 1885.
799) G. Meyer, Ztschr. physik. Chem. **7**, 477, 1891.
800) Ramsay, Ztschr. physik. Chem. **3**, 359, 1889.
801) Streintz, Wied. Ann. **38**, 344, 1889.
802) Pope, Journ. Chem. Soc. **69**, 1530, 1896.
803) Naccari, Atti R. Accad. Sc. Torino **22**, 1887; Gazz. chim. **18**, 13, 1888.
804) Le Verrier, Compt. rend. **114**, 907, 1892.
805) Bartoli und Stracciati, Rend. Ist. Lomb. II, **28**, 1895.
806) Noll, Wied. Ann. **53**, 874, 1894.
807) Spring, Ann. chim. [5] **22**, 184, 1881.
808) Wertheim, Ann. chim. phys. [3] **12**, 385, 1844; **23**, 52, 1849; Pogg. Ann. Erg.-Bd. **2**, 1, 1848; Pogg. Ann. **78**, 381, 1849.
809) Cl. Schäfer, Ann. Phys. [4] **5**, 220, 1901; **9**, 665, 1124, 1902.
810) Amagat, Compt. rend. **108**, 1199, 1889; Ann. chim. phys. [6] **22**, 95, 1891.
811) Katzenelsohn, Diss. Berlin 1887.
812) Mallock, Proc. Roy. Soc. **29**, 157, 1879; **46**, 283, 1889; **49**, 780, 1891.
813) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen.
814) Fizeau, Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.
815) Glatzel, Pogg. Ann. **160**, 497, 1877. [Mag. [4] **32**, 472, 1866.
816) Matthiessen, Proc. Roy. Soc. **15**, 220, 1866; Pogg. Ann. **130**, 50, 1867; Phil.
817) Vicentini und Omodei, Atti di Torino **23**, 38, 1887/88.
818) Holborn und Day, Ann. Phys. [4] **2**, 505, 1900.
819) Fay und Gillson, Amer. Chem. Journ. **27**, 81, 1902.
820) Krafft, Berichte **36**, 1705 u. 1713, 1903.
821) Behn, Wied. Ann. **66**, 237, 1898.
822) Schmitz, Proc. Roy. Soc. **72**, 177, 1903.
823) Spring, Bull. de Belg. [3] **11**, 355, 1886.
824) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422, 582, 1881.
825) Jaeger und Diesselhorst, Wiss. Abh. Phys.-techn. Reichsanst. **3**, 269, 1900.
826) Benoit, Compt. rend. **76**, 342, 1873; Carl. Rep. **9**, 55, 1873; Phil. Mag. [4] **45**. 314, 1873.
827) H. F. Weber, Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. **1880**, 457.
828) Bergmann, Wied. Ann. **42**, 90, 1891.
829) Berget, Compt. rend. **110**, 76, 1890.
830) de la Rive, Compt. rend. **57**, 698, 1863. [June 5, 1896.
831) Dewar und Fleming, Phil. Mag. [5] **36**, 271, 1893; Roy. Inst. Gr. Brit.,
832) Vicentini und Omodei, Atti Torino **25**, 30, 1889/90; Nuov. Cim. [3] **27**, 204, 1890.
833) Dewar und Fleming, Phil. Mag. [5] **40**, 95, 1895.

834) Masson, Cosmos **10**, 425; Pogg. Ann. **103**, 272, 1858.
835) Wertheim, Ann. chim. phys. [3] **12**, 385, 1844.
836) Rudberg, Pogg. Ann. **19**, 133, 134, 1830.
837) Person, Ann. chim. phys. [3] **24**, 136, 156, 1848; Pogg. Ann. **76**, 432, 596, 597, 1848.
838) Mazotto, Mem. del R. Ist. Lombardo **16**, 1, 1891.
839) Spring, Bull. de Bruxelles [3] **11**, 400, 401, 1886.
840) Stolba, Journ. prakt. Chem. **94**, 113, 1865; **96**, 178, 1865.
841) Warren, Chem. News **61**, 183, 1890.
842) Budde, Ann. chim. phys. [5] **3**, 214, 1874.
843) Gaugain, Ann. chim. phys. [3] **65**, 5, 1862.
844) Haber, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 438, 1889.
845) Bredig und Haber, Berichte **31**, 2741, 1899.
846) Růžička, Arch. Hyg. **41**, 23, 1902.
847) Clowes, Proc. Chem. Soc. **18**, 46, 1902.
848) Fay und Gillson, Amer. Chem. Journ. **27**, 81, 1902.
849) Humfrey, Proc. Roy. Soc. London **70**, 462, 1902.
850) Moissan und Siemens, Compt. rend. **138**, 657, 1904; Berichte **37**, 2086, 1904.
851) Dewar, Chem. News **91**, 216, 1905.
852) White und Nelson, Amer. Chem. Journ. **35**, 227, 1906.
853) White, Amer. Chem. Journ. **35**, 217, 1906.
854) Carius, Lieb. Ann. **125**, 87, 1863.
855) Grüneisen, Ann. Phys. [4] **22**, 801, 1907.
856) Richards, Ztschr. Elektroch. **13**, 519, 1907.
857) W. E. Williams, Phil. Mag. [6] **13**, 635, 1907.
858) v. Wogau, Ann. Phys. [4] **23**, 345, 1907.
859) Niccolai, Atti Accad. Linc. Rom. [5] **16**, I, 757 u. 906, 1907.
860) Kürth, Physik. Ztschr. **8**, 417, 1907.
861) Macchia, Atti Accad. Linc. Rom. [5] **16**, I, 507, 1907.
862) v. Wartenberg, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 320, 1908.
863) van Rijn, Chem. Weekbl. **5**, 1, 1908.
864) Jäger, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 22, 1901.
865) Moissan, Le Fluor et ses composés, 1900, S. 210.
866) Medlock, Phil. Mag. [4] **14**, 202, 1857.
867) Muir, Berichte **5**, 537, 1872; **10**, 907, 1877.
868) Fordos, Compt. rend. **77**, 1099, 1186, 1873; **78**, 1108, 1411, 1874.
869) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **62**, 337, 1836.
870) Stolba, Journ. prakt. Chem. **94**, 113, 1865.
871) Hasenclever, Berichte **5**, 502, 1872.
872) v. d. Planitz, Dingl. polyt. Journ. **215**, 442, 1875.
873) v. d. Planitz, Berichte **7**, 1664, 1874.
874) Higley, Amer. Chem. Journ. **17**, 18, 1895.
875) Berget, Compt. rend. **105**, 224, 1887.
876) Wiedemann und Franz, Pogg. Ann. **89**, 497, 1853; Lieb. Ann. **88**, 191, 1853.
877) Carnelley und Williams, Berichte **12**, 1360, 1879.
878) Diehl, Dingl. polyt. Journ. **246**, 196, 1882.
879) Topf, Ztschr. analyt. Chem. **26**, 137 u. 277, 1887.
880) Kühn, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 389, 1906.
881) Pellet, Bull. soc. chim. [2] **26**, 248, 1876.
882) Smith und Bradbury, Berichte **24**, 2930, 1891.
883) Woudstra, Ztschr. anorg. Chem. **58**, 168, 1908.
884) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91**, 273, 1907.
885) Böttger und Pollatz, Pharm. Post **40**, 679, 1907.
886) Bollenbach, Ztschr. analyt. Chem. **46**, 582, 1907.
887) Diehl, Ztschr. analyt. Chem. **19**, 306, 1880.
888) Sackur, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 205, 1904.
889) Wolffhügel, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 112, 1887.
890) Sackur, Ztschr. Elektroch. **12**, 637, 1906.
891) Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 333, 1906; Auszug: Ztschr. Elektroch. **12**, 428, 1906.

892) Kopp, Geschichte der Chemie Bd. 4, S. 131 ff.
893) Savelsberg, D.R.P. 171215, 1906.
894) H. O. Hofmann, R. P. Reynolds und A. E. Wells, Österr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen **55**, 356, 1907.
895) Weiller, Chem.-Ztg. **32**, 342, 1908.
896) Tandler, Chem.-Ztg. **32**, 437, 1908.
897) Richter, Chem.-Ztg. **32**, 632, 1908.
898) Betts und Valentine, Elektroch. Ztschr. **13**, 190, 1906; **13**, 219, 1907.
899) Betts, D.R.P. 198288, 1908.
900) Gathy, D.R.P. 183530, 1907.
901) Lacroix und de Schulten, Bull. Soc. franç. Minéral. **31**, 79, 1908.
902) Lacroix und de Schulten, Compt. rend. **145**, 783, 1908.
903) N. R. Campbell, Phil. Mag. [6] **11**, 206, 1906; Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 282, 1906.
904) Elster und Geitel, Physik. Ztschr. **8**, 776, 1907; **9**, 289, 1908.
905) Mc Lennan, Phil. Mag. [6] **14**, 760, 1907.
906) N. Collie, Journ. Chem. Soc. **55**, 91, 1889.
907) Bertrand, Bull. soc. chim. [2] **19**, 17, 1873.
908) Hintze, Pogg. Ann. **152**, 256, 1874.
909) Pisani, Compt. rend. **76**, 114, 1873.
910) Flight und Maskelyne, Journ. Chem. Soc. **12**, 103, 1874.
911) Woudstra, Chem. Weekbl. **5**, No. 12, 1908.
912) W. B. Hart, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 504, 1907.
913) Kobert, Lehrb. d. Intoxikationen 1893, S. 408 f.
914) P. Schmidt, Arch. Hyg. **63**, 1, 1908.
915) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **65**, 65, 1894.
916) Callendar, Phil. Mag. [5] **48**, 519, 1899.
917) Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. **64**, 129, 1908.
918) Ditte, Compt. rend. **92**, 719, 1881.
919) Balcom, Unveröffentlicht. Privatmitteilung von R. Abegg.
920) W. Biltz, Berichte **40**, 2182, 1907.
921) Wells, Amer. Journ. Sc. Sill. **46**, 190, 1893.
922) Meldrum, Proc. Chem. Soc. **24**, 97, 1908.
923) Mylius und Funk, Berichte **30**, 1718, 1897.
924) W. Biltz, Ztschr. physik. Chem. **58**, 288, 1907.
925) G. Auerbach, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 217, 1906.
926) J. Knox, Ztschr. Elektroch. **12**, 477, 1906.
927) Lewis, Ztschr. physik. Chem. **63**, 171, 1908.
928) Labendzinski, Diss. Breslau 1904; Abegg, Ztschr. f. Elektroch. **10**, 77, 1904.
929) W. Conrad, Diss. Göttingen 1903.
930) Colson, Compt. rend. **140**, 865, 1905.
931) Beck, Chem. Ind. **30**, Nr. 12 u. 13, 1907.
932) Lacland und Lepierre, Bull. soc. chim. [3] **6**, 230, 1891.
933) Bertrand, Monit. scient. [3] **10**, 477, 1868.
934) Cantoni und Zachoder, Bull. soc. chim. [3] **33**, 751, 1905.
935) Partheil und Hübner, Arch. Pharm. **241**, 413, 1903.
936) Ruff, Ztschr. angew. Chem. **20**, 1217, 1907.
937) Elbs und Nübling, Ztschr. Elektroch. **9**, 776, 1903.
938) B. Neumann, Ztschr. physik. Chem. **14**, 212, 1894.
939) Cumming, Ztschr. Elektroch. **13**, 19 u. 40, 1907.
940) Schreinemakers, Ztschr. physik. Chem. **10**, 477, 1892.
941) Laszczynski, Berichte **27**, 2285, 1894.
942) Denham und Allmand, Journ. Chem. Soc. **93**, 424, 1908.
943) Sackur, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **20**, 512, 1904.
944) Beketoff, Compt. rend. **48**, 442, 1859.
945) Mylius und Fromm, Berichte **27**, 639, 1894.
946) Ley, Ztschr. physik. Chem. **30**, 246, 1899.
947) Luckow, D.R.P. 91707, 1897; Chem. Centralbl. **1897**, II, 399.
948) Le Blanc und Bindschedler, Ztschr. Elektroch. **8**, 255, 1902.
949) Kohlrausch und Grüneisen, Berl. Akad. Ber. **1904**, 1215.

950) Long, Wied. Ann. **11**, 37, 1880.
951) Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. **1901**, 1026.
952) Glaser, Ztschr. Elektroch. **7**, 365, 381, 1900.
953) Gladstone, Proc. Roy. Soc. London **18**, 49, 1869.
954) Ghira, Gazz. chim. ital. **24**, I, 42, 1894.
955) Schiff, Berichte **8**, 1198, 1875.
956) Sack, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 286, 1903.
957) J. Tafel, Ztschr. physik. Chem. **50**, 641, 1905.
958) Elbs und Forssel, Ztschr. Elektroch. **8**, 760, 1902.
959) Friedrich und Leroux, Metallurgie **2**, 536, 1905.
960) Nernst, Berl. Akad.-Ber. **1909**, S. 254.
961) Frisch, Journ. prakt. Chem. **97**, 278, 1866.
962) Goodwin und Kalmus, Phys. Review **28**, 1, 1909.
963) Hantzsch, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 289, 1902.
964) Motylewski (z. T. nach Bestimmungen von I. Traube), Ztschr. anorg. Chem. **38**, 410, 1904.
965) Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896.
966) Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **1887**, 410.
967) Rohland, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 305, 1898.
968) Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 78, 1895.
969) Garrard, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 273, 1900.
970) Sacher, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 385, 1901.
971) Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 253, 1898.
972) Goebbels, Berichte **28**, 794, 1895.
973) Seubert und Elten, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 44, 1893.
974) K. Friedrich, Metallurgie **3**, 41, 1906.
975) Weidmann, Metallurgie **3**, 660, 1907.
976) Treitschke und Tammann, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 320, 1906.
977) Tamaru, Ztschr. anorg. Chem. **61**, 40, 1909.
978) Jones und Jacobson, Amer. Chem. Journ. **40**, 355, 1908.
979) J. J. Fox, Journ. Chem. Soc. **95**, 878, 1909.
980) Debray, Compt. rend. **86**, 513, 1878.
981) W. Biltz, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Oktober 1908.
982) A. G. Betts, Metallurgie **6**, 233, 1909; vgl. ferner Betts, Lead refining by electrolysis. 1908.
983) Grüneisen, Ann. Phys. [4] **25**, 825, 1908.
984) Ch. Fawsitt, Journ. Chem. Soc. **93**, 1299, 1908.
985) S. Hilpert, Metallurgie **5**, 539, 1908.
986) v. Knorre, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 369, 1900.
987) Lüdert, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 15, 1894.
988) Rößler, Ztschr. anorg. Chem. **9**, 43, 1895.
989) Guertler, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 225, 1904.
990) Zengelis, Ztschr. phys. Chem. **12**, 298, 1893.
991) Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 193, 1899.
992) Mönkemeyer, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilageband **22**, 1, 1908; Ref. Ztschr. f. Kristallogr. **45**, 609, 1908.
993) Little, Lieb. Ann. **112**, 211, 1859.
994) Stahl, Metallurgie **4**, 682, 1907.
995) Smits, Ztschr. phys. Chem. **39**, 385, 1901.
996) Jablczynski, Chem. Ind. **31**, 731, 1908.
997) Free, Journ. of Phys. Chem. **13**, 114, 1909.
998) Sehnal, Compt. rend. **148**, 1394, 1909.
999) K. Beck, Ztschr. angew. Chem. **21**, 1351, 1908.
1000) Milbauer, Chem.-Ztg. **33**, 513 u. 522, 1908.
1001) Jacquelain, Compt. rend. **31**, 626, 1850.
1002) Streintz und G. Neumann, Wied. Ann. **41**, 97, 1890.
1003) Mitscherlich, Ann. chim. phys. **19**, 359, 1821.
1004) Stähler und Scharfenberg, Berichte **38**, 3869, 1905.
1005) Alders und Stähler, Berichte **42**, 2261, 1909.

Abgeschlossen im Juli 1909. Pick.

Bleiakkumulatoren.

Die Reaktion $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$ ist wohl derjenige chemische Vorgang, dessen energetische Verhältnisse am besten von allen untersucht und aufgeklärt sind. Er wird technisch in großem Maßstabe auf eine nahezu ideale Weise, also nahezu „umkehrbar" vollzogen, d. h. so, daß seine gesamte freie Energie dabei als solche disponibel wird, was hier wie stets bei chemischen Reaktionen nur auf elektrischem Wege möglich ist. Diese Reaktion ist bekanntlich der Vorgang in der Zelle: Bleisuperoxyd — Schwefelsäure — Blei, die eine Vorrichtung zur Erzeugung von Arbeit durch einen chemischen Vorgang, eine „chemische Maschine", wie man sie kurz nennen kann, von einzig dastehender Leistungsfähigkeit darstellt. Sie gibt selbst bei hoher Beanspruchung ca. 92 Proz. der theoretischen Arbeit her. Sie arbeitet also nicht nur „umkehrbar" im Sinne der thermodynamischen Betrachtungsweise, welche ja nur verlangt, daß der sich abspielende Vorgang bei unendlich langsamem Verlauf rückgängig gemacht werden kann; der Vorgang in der Bleizelle ist vielmehr auch praktisch umkehrbar. Wie er unter Abgabe seiner freien Energie im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts verläuft, so kann er mit derselben Geschwindigkeit und unter Aufwand einer Energiemenge, welche die theoretische nur um weniges — ca. 10 Proz. bei hoher Beanspruchung — übersteigt, zum umgekehrten Verlauf gezwungen werden.

Die Zelle stellt also einen Akkumulator der elektrischen Energie von hervorragendem Nutzeffekt dar. Nach obigen Zahlen beträgt der Nutzeffekt der Aufspeicherung bei hoher Beanspruchung $\frac{92}{110} \cdot 100 =$ ca. 80 Proz., er steigt bei schwacher Beanspruchung aber bis über 90 Proz.

Um die Umkehrbarkeit der Reaktion auszudrücken, wird häufig die Reaktion der Bleizelle mit einem Gleichgewichtszeichen $\rightleftarrows$ geschrieben. Es ist jedoch wohl zu verstehen, daß von einem analytisch meßbaren Gleichgewicht zwischen allen bei dieser Reaktion beteiligten Stoffen keine Rede sein kann. Die Reaktion zwischen Pb, PbO_2 und H_2SO_4 geht vielmehr bis zum Verschwinden eines der drei Stoffe vor sich.

Der Erfinder der Bleiakkumulatoren ist Gaston Planté, welcher schon im Jahre 1860 Sekundärelemente in der Telegraphie einzuführen suchte. Aber erst nach Entwicklung der Starkstromtechnik, 1879, trat Planté mit seiner bekannten Konstruktion hervor: zwei spiralig umeinander gerollte, durch Kautschukbänder oder Flanell voneinander isolierte dünne Bleibleche in 10proz. H_2SO_4. Um auf den Elektroden wirksame Schichten zu erzeugen,

behandelte Planté seine Zelle in der Weise, daß er sie häufig abwechselnden Ladungen in entgegengesetzten Richtungen aussetzte, wodurch sich die äußere Schicht beider Elektroden in poröses Blei bzw. PbO_2 verwandelte.

Dieser Prozeß der „Formierung" wurde dadurch unterstützt, daß man die Zelle zeitweilig sich selbst überließ, wobei sich die Superoxydschicht teilweise auf das darunterliegende massive Pb „entlud" unter weiterer Auflockerung des letzteren. Der nächste große Fortschritt rührt von C. A. Faure (1881) her, welcher das zeitraubende und niemals zu hohen Kapazitäten führende Formieren Plantés dadurch umging, daß er auf plattenförmigen Bleiunterlagen Bleioxyd oder -sulfat in Form einer Paste aufbrachte und die so präparierten Elektroden durch Stromwirkung in Peroxyd- bzw. Bleischwammplatten verwandelte. Dieses Verfahren wird noch heute angewandt. Die Träger für die „aktiven Massen" sucht man so zu gestalten, daß die Masse einen möglichst festen Halt erhält und die Berührungsfläche zwischen Masse und Bleiträger (leichtere Träger als Blei wurden oft erfolglos versucht) groß wird, um die Masse möglichst gut auszunützen.

Der häufigst angewandte Träger ist ein Gitter. Als sehr vorteilhaft erweist sich dabei das Perforieren der Masse, wodurch die Diffusionsfläche für den Elektrolyten erhöht und die Stromdichte an der Grenze zwischen Leiter I. und II. Klasse verringert wird. Die „aktive Masse" leitet nämlich den Strom recht gut. Nach Streintz ist der Widerstand stark gepreßten Bleisuperoxyds nur etwa doppelt so groß wie der des Quecksilbers. Der Strom wird also bis in die äußersten Verästelungen der schwammförmigen Masse geführt. In dieser guten Leitfähigkeit des Bleisuperoxyds liegt die Ursache für die relativ sehr günstige Ausnützung der aktiven Masse im Bleiakkumulator, während die Braunsteinelektrode des Leclanché-Elements z. B. nur sehr schwache Ströme herzugeben imstande ist. Eine positive perforierte Gitterplatte gibt bei langsamer Entladung etwa die Hälfte der Strommenge her, welche dem Gewicht ihrer PbO_2-Masse entspricht, die Bleischwammplatte sowie die alsbald zu erwähnende »moderne Planté-Platte« noch mehr. Gitterplatten für Laboratoriumsgebrauch pastiert man mit einer gut durchgekneteten steifen Paste aus Bleiglätte und 10proz. H_2SO_4. Die Platten müssen vor der ersten Ladung gut lufttrocken sein.

Heute werden, außer für die Verwendungszwecke, bei denen es auf ein geringes Gewicht ankommt, größtenteils nur noch die negativen Platten unter Anwendung von Massepasten hergestellt. Die positiven Masseplatten zeigen nämlich den Nachteil, daß das PbO_2 leicht abfällt, wodurch die Kapazität vermindert wird. Die Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges. Hagen-Berlin hat das Verdienst, zuerst (1895) die sogenannte Großoberflächenplatte konstruiert zu haben, d. i. eine Bleiplatte mit außerordentlich entwickelter Oberfläche. Diese Platte wird durch ein „Schnellformierungsverfahren" oberflächlich in Bleisuperoxyd verwandelt.

Das Verfahren beruht auf der schon länger bekannten, eigentümlichen Tatsache, daß Bleianoden in verdünnter H_2SO_4, in welcher sie als Anoden im allgemeinen nur langsam angegriffen werden, rascher Peroxydation unterliegen, sobald der Elektrolyt eine Spur eines Anions enthält, welches mit $Pb^{\cdot\cdot}$ ein wasserlösliches Salz bildet, wie $C_2H_3O_2'$, Cl', NO_3', ClO_3', ClO_4'. Die sich hier bei oberflächlicher Betrachtungsweise aufdrängende Erklärung, es bilde sich zunächst an der Anode eine Lösung des leichtlöslichen Bleisalzes, welches sekundär durch die H_2SO_4 unter $PbSO_4$-Bildung zersetzt würde, woran sich

dann die Oxydierung des $PbSO_4$ zu PbO_2 anschließe, diese Deutung erweist sich bei näherer Betrachtung als nicht stichhaltig, da unter allen Umständen primäre Ionisierung des Pb zu $Pb^{\cdot\cdot}$ (oder bei höheren Stromdichten und Potentialen zu $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) anzunehmen ist, welches Ion mit den auch bei Anwesenheit der Formierungsanionen reichlich vorhandenen SO_4''-Ionen $PbSO_4$-Ausfällung in gleicher Weise wie bei Abwesenheit des katalytisch wirkenden Anions ergibt. Für die Erklärung der Weiteroxydation des $Pb^{\cdot\cdot}$ zu PbO_2 — oder bei Annahme direkter Peroxydierung des Pb ist für diese ein Einfluß des Zusatzes gleichfalls unverständlich. Hier liegt der Fall ganz ähnlich wie bei der Oxydation des Eisens, welche in NaOH scheinbar gar nicht, bei Zusatz

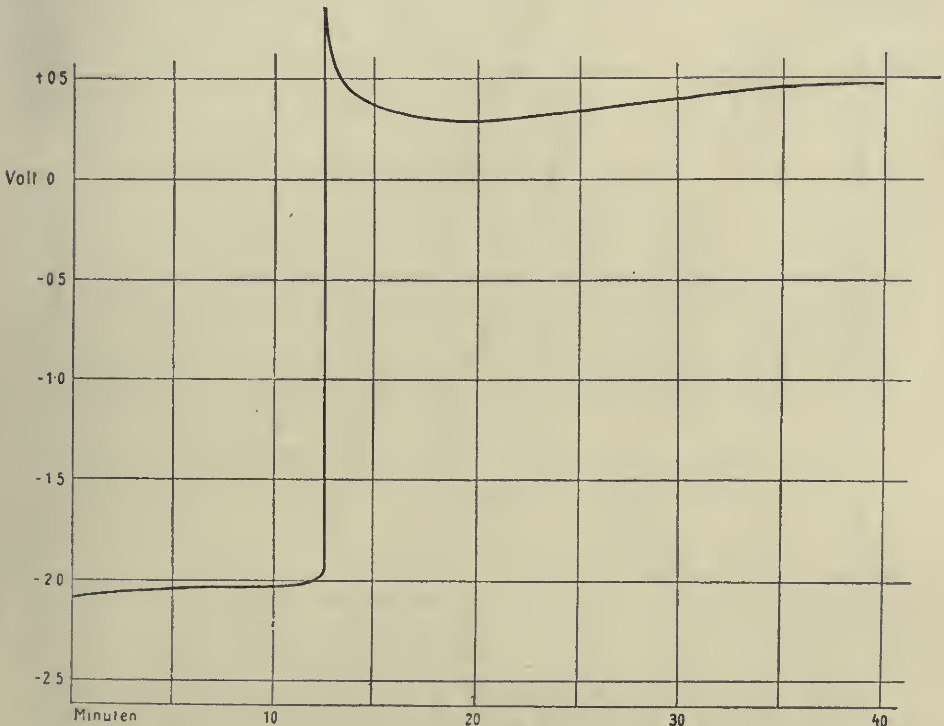


Fig. 1.

von gewissen Anionen aber rasch vor sich geht, wobei nur der unwesentliche Unterschied vorliegt, daß bei der Oxydation des $Pb^{\cdot\cdot}$ Energie zuzuführen ist, während das Fe von selbst mit O reagiert. C. Liebenow hat zuerst auf diese Analogie hingewiesen und damit die beschriebenen Erscheinungen den Passivitätserscheinungen an die Seite gestellt, mit welchen gemeinsam sie wohl einmal ihre Erklärung finden dürften.

Eine Orientierung über die allgemeinen Verhältnisse bei der Polarisation des Bleis gestattet ein Blick auf die Kurve in Fig. 1, welche die Potentialänderung einer Bleielektrode, in verdünnter Schwefelsäure bei anodischem Stromdurchgang gegen PbO_2 gemessen, zeigt. Man erkennt, daß zwei durch ein Energieintervall von ca. 2 Volt voneinander unterschiedene und am einfachsten in folgender Weise zu beschreibende Vorgänge stattfinden: bei —2 Volt die Ionisation des Bleis

zu Pb·· ($PbSO_4$-Bildung), — bei ca. + 0,2 Volt die Ionisierung von Pb·· zu Pb····, woran sich im Gleichgewicht mit letzterem Vorgang Hydrolyse unter PbO_2-Bildung anschließt. Wendet man nach vollendeter Bildung der Bleisuperoxydschicht die Stromrichtung um, so erhält man einen Polarisationskurvenverlauf, welcher nahezu das Spiegelbild der ersten Kurve (Fig. 2) darstellt; bei 0 Volt Übergang des PbO_2 in Pb··, bei —2,2 Volt Entladung von Pb·· zu Pb. Auffällig ist das Über-das-Zielhinausschießen der Kurven beim zweiten Knick. Dies ist wohl durch starke Widerstandszunahme infolge Sulfatbildung zu erklären.

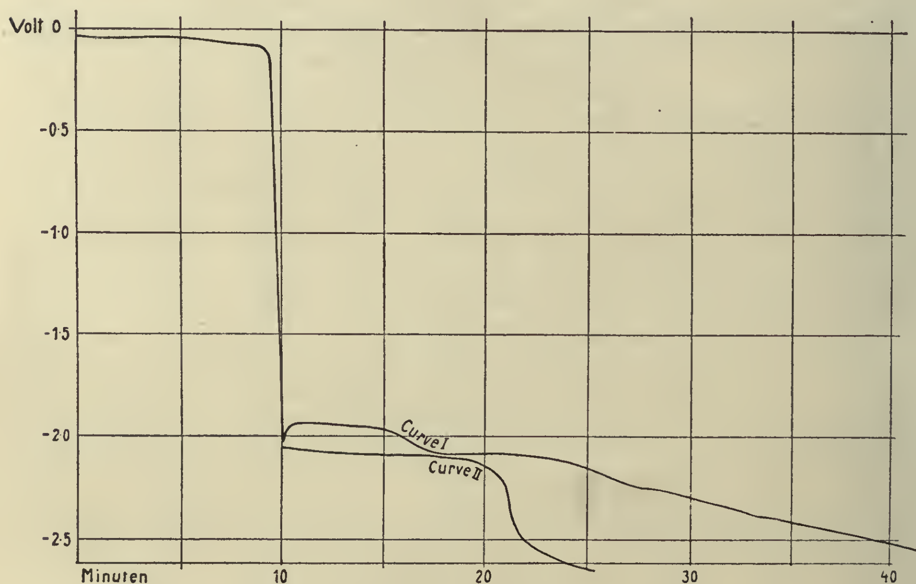


Fig. 2.

Schon die nahe Übereinstimmung in der Lage der Lade- und Entladepotentiale der beiden Elektroden des Bleiakkumulators macht die Auffassung wahrscheinlich, daß die stromliefernden Vorgänge bei der Ladung und Entladung einander entgegengesetzt gleich sind. Bedenkt man, daß einige Zeit nach der Entladung sich offenbar nur Bleisulfat in den Platten vorfinden kann, welches durch die Ladung zersetzt wird, so bedeutet das Entgegengesetzt-Gleichsein der Vorgänge, daß sich auf beiden Elektroden bei der Entladung primär Bleisulfat bildet. Diese einfachste Auffassung des Vorgangs, welche heute, wie wir sehen werden, vollkommen bewiesen ist, hat sich erst nach langer Zeit in den Kreisen der Akkumulatorenfachmänner Geltung verschafft, wiewohl bereits 1884 J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) die Änderungen der Säurekonzentration bei Ladung und Entladung in Übereinstimmung mit der Annahme der doppelten Sulfatbildung fanden und diese letztere Auffassung zu der ihrigen machten, und obwohl Tscheltzows thermodynamische Untersuchung im Jahre 1885 diese Auffassung bestätigte. Man war und blieb viele Jahre noch in der alten Vorstellung Plantés befangen, daß an der

Kathode naszierender Wasserstoff das PbO_2 bzw. das PbO reduziere, während an der Anode naszierender Sauerstoff das Pb bzw. PbO oxydiere. Sekundär sollte das PbO in Sulfat übergehen. Man suchte diese oder ähnliche Auffassungen immer aufs neue durch Experimente zu beweisen. Erst die Nernstsche Auffassung vom Elektrodenvorgange als einer Ionisierung des Elektrodenmetalls bzw. einer Änderung des Ionisierungsgrades der elektromotorisch wirksamen Stoffe ließ den Vorgang der Sulfatbildung als den einfachsten und natürlichsten erscheinen. Dem Referenten erscheint dies als einer der schönsten Erfolge der Nernstschen Theorie. Das sich bildende $Pb^{\cdot\cdot}$ fällt danach mit dem vorhandenen SO_4'' als $PbSO_4$ aus. Das $Pb^{\cdot\cdot}$ geht an der Anode in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ über, welches Ion durch Hydrolyse, und zwar umkehrbar, d. h. ohne daß die Gleichgewichtskonzentration überschritten wird, in $Pb(OH)_4$ bzw. PbO_2 übergeführt wird.

Es bedurfte einer Reihe von Arbeiten, um die Gültigkeit dieser Anschauung für den Bleiakkumulator zu beweisen, auf welche im folgenden einzugehen ist.

Die obengenannte Untersuchung von Gladstone und Tribe, nach der sich die dem Grade der Entladung entsprechende Sulfatmenge in den Platten vorfindet, war insofern nicht absolut beweisend, weil das Sulfat sich auch sekundär erst aus dem primär entstandenen PbO gebildet haben könnte. Diese Annahme wird aber durch die Feststellung von M. Mugdan[2]) überaus unwahrscheinlich gemacht, daß bei äußerst rascher (20minutiger) Entladung mit der exorbitant hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm unter Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure (5—10 Proz. statt wie gebräuchlich 25 Proz.), wobei die Spannung bis unter 1,8 Volt fällt, also unter Bedingungen, welche für sekundäre Sulfatbildung überaus ungünstig liegen, dennoch an der positiven wie negativen Akkumulatorenplatte nur Sulfat und nicht Oxyd entsteht.

Bezüglich des Vorganges in der Zelle zwar vielleicht minder beweisend, aber von großem theoretischen Interesse sind die thermodynamischen Untersuchungen, welche an der Bleizelle ausgeführt wurden. Diese zahlreichen Untersuchungen ergaben übereinstimmend, daß die Potentialverhältnisse an den Akkumulatorenelektroden mit allen wünschenswerten Annäherungen denjenigen Werten entsprechen, welche sich mit Hilfe der Sätze der Thermodynamik unter der Annahme umkehrbaren Ablaufs des Vorgangs berechnen lassen. Diese Rechnungen sind für sich allein genommen deshalb nicht streng beweisend, weil sie, wie alle Aussagen der Thermodynamik, nur für unendlich langsamen Reaktionsverlauf, d. i. für die Stromstärke 0 gültig sind; sie besagen also streng genommen nur, daß im stromlosen Akkumulator eine Tendenz zu obigem Vorgange besteht. Bei Beanspruchung der Zelle mit endlichen Strömen oder gar mit den hohen Stromstärken, wie sie die Technik braucht, könnten immerhin andere Vorgänge eintreten*).

Indessen wird dieser Einwand durch eine Reihe später noch anzuführender ergänzender Beobachtungen entkräftet.

Der Bleiakkumulator bildet also eines der besten Paradigmen für die elektrochemische Thermodynamik.

*) Beispielsweise zeigt amalgamiertes Zink in saurer Zinksulfatlösung das dem umkehrbaren Vorgang $Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot}$ entsprechende Potential. Bei anodischer Polarisation findet in der Tat dieser Vorgang statt, bei kathodischer Polarisation wird aber bekanntlich Wasserstoff abgeschieden.

1. Übereinstimmung mit dem Carnotschen Satz: Beziehung zwischen Wärmetönung und elektromotorischer Kraft.

F. Streintz[3]) bestimmte die sekundäre Wärme des Akkumulators, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der Akkumulator bei reversibler Arbeitsleistung, also bei unendlich schwachem Entladungsstrome aus der Umgebung aufnimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Tudorzelle im Bunsenschen Eiskalorimeter mit bekannter Stromstärke entladen und geladen und die in beiden Fällen frei gewordenen Wärmemengen bestimmt.

Diese sind:

$$q = i^2 w - S\, i \text{ Wattsekunden}$$
$$q' = i^2 w + S\, i \text{ Wattsekunden,}$$

wo S die latente Wärme des stromliefernden Vorgangs bedeutet. Daraus folgt:

$$S = \frac{1}{2\,i}(q' - q).$$

Diese bei der Arbeit aufgenommene Wärmemenge ist aber nach dem zweiten Hauptsatze

$$S = T \cdot \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle nach Dolezalek[4]) zusammengefaßt. Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten der EMK. geschah nach der von Streintz gegebenen empirischen Gleichung (s. u.).

Säuredichte	E (Volt)	Stromstärke i (Amp.)	Wärmeentwicklung (Watt-Sek.)		Versuchsdauer	Latente Wärme S (Watt-Sek.)	
			Entladung	Ladung		gemessen	berechnet
1,155	1,99	0,100	0,0040	0,0228	61 Min.	0,094	0,089
1,153	1,99	0,0678	0,00159	0,0137	120 „	0,089	0,086
1,237	2,07	0,0729	0,00547	0,01225	60 „	0,046	0,041

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der geringen Wärmemengen, um welche es sich hier handelt, sehr zufriedenstellend.

Tscheltzow[5]) und Fr. Streintz[6]) berechneten aus der Wärmetönung des Vorgangs $^1/_2 Pb + {}^1/_2 PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$ die EMK. mit Hilfe der Thomsonschen Regel:

$$E = \frac{U}{23073} \text{ Volt,}$$

wo U die Wärmetönung in cal bedeutet. Die Anwendung dieser Gleichung ist für eine Säure vom spez. Gew. 1,055 zulässig, da bei dieser Konzentration, wie Streintz zeigt, der Temperaturkoeffizient der EMK. sehr klein ist.

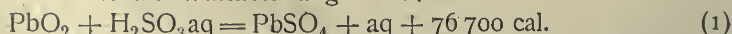
Tscheltzow bestimmte die Wärmetönungen folgender Reaktion:



$$PbO_2 + SO_2 \text{ (Gas)} = PbSO_4 + 82\,600 \text{ cal}$$
$$PbO_2 + 2HgNO_3 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O + 31\,800 \text{ cal}$$

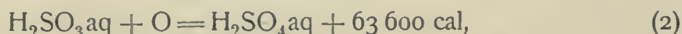
und berechnete mit Hilfe dieser Zahlen die Wärmetönung der Akkumulatorreaktion zu 88 600 cal, woraus sich eine EMK. von 1,92 Volt ergibt.

Streintz bestimmte die Wärmetönung der Reaktion:



$$PbO_2 + H_2SO_3aq = PbSO_4 + aq + 76\,700 \text{ cal.} \qquad (1)$$

Von Thomsen sind folgende Wärmetönungen gemessen worden:

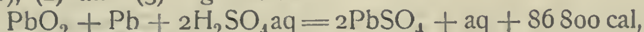


$$H_2SO_3aq + O = H_2SO_4aq + 63\,600 \text{ cal}, \tag{2}$$



$$Pb + O + H_2SO_4aq = PbSO_4 + aq + 73\,700 \text{ cal}. \tag{3}$$

Aus (1), (2) und (3) ergibt sich:



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4aq = 2PbSO_4 + aq + 86\,800 \text{ cal},$$

also nahe gleich dem Werte von Tscheltzow. Dieser Wärmemenge entspricht die EMK. 1,88 Volt.

Die Messung der EMK. ergibt für Säure von 1,055 spez. Gew. 1,90 Volt.

Fr. Dolezalek[4]) hat an obigen Berechnungen der Wärmetönungen eine Korrektur angebracht, welche dem Umstande Rechnung trägt, daß die Thomsenschen Wärmewerte sich auf sehr verdünnte Schwefelsäure (1 Mol H_2SO_4 auf ca. 400 Mol H_2O) beziehen, während die Thomsonsche Regel nur für Säure vom spez. Gew. 1,055 streng gültig ist (s. unter Temperaturkoeff.). Dolezalek hat jedoch versehentlich die Verdünnungswärme der Schwefelsäure in Abzug gebracht, statt sie zu addieren.

Bei richtig angebrachter Korrektur ergeben sich die Wärmetönungen und die EMK. wie folgt:

(Tscheltzow)	89 800 cal	1,94 Volt
(Streintz)	87 800 cal	1,90 Volt.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte bei dieser Säuredichte ergab in Übereinstimmung hiermit 1,89—1,90 Volt.

Fr. Dolezalek, welcher dem Bleiakkumulator ein besonders eingehendes und erfolgreiches Studium, von thermodynamischen Gesichtspunkten ausgehend, gewidmet hat, und dessen umfassende Darstellung der Theorie des Bleiakkumulators (s. oben) überhaupt eine der erfolgreichsten Anwendungen der physikalischen Chemie auf ein technisches Problem darstellt, hat zunächst die thermodynamischen Verhältnisse der nachfolgenden Anordnung untersucht: zwei Akkumulatoren sind gegeneinander geschaltet, A I ist mit konzentrierterer Säure gefüllt als A II. Dieser Doppelzelle kann elektrische Energie entnommen werden, und zwar unter einer EMK. ΔE gleich der Differenz der EMK. von I und II; dabei wird I entladen und II geladen. Verbrauch und Bildung der festen Stoffe PbO_2, Pb und $PbSO_4$ sind in den Einzelzellen entgegengesetzt gleich. Als stromliefernder Prozeß kommt daher für die energetische Betrachtung nur die Überführung von H_2SO_4 von der konzentrierten Lösung in I in die verdünntere in II und von H_2O von II nach I in Betracht.

Wendet man auf diesen Vorgang den 2. Hauptsatz in der Helmholtzschen Form an, so ist seine freie Energie

$$A = \Delta E \cdot 96\,540 \text{ Voltcoulomb} = U + T\frac{dA}{dT}$$

und wenn U, die mit dem Vorgang verbundene Wärmetönung, in cal gemessen wird

$$\Delta E = \frac{U}{23\,073} + T\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \text{ Volt.}$$

U ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärme von H_2SO_4 zur Lösung in I und derjenigen zur Lösung in II, und die einer Wasserüberführung entsprechende Wärmetönung, gegeben durch die Differenz der Beimischungswärmen von Wasser zur Lösung in I und Lösung in II.

Die Wärmetönung ist also: $U = Q_{II} - Q_I + Q_I' - Q_{II}'$.

Für die Verdünnungswärme der H_2SO_4 hat J. Thomsen die empirische Formel gegeben

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798\,a} \cdot 17\,860 \text{ cal},$$

wo a die Zahl der Mole H_2SO_4 und b die der Mole H_2O, welche miteinander vermischt werden, bedeutet. Die Beimischungswärme von $1\,H_2SO_4$ bzw. $1\,H_2O$ zu einer großen Menge einer H_2SO_4-Lösung von a Mol H_2SO_4 und b Mol H_2O ist durch die partiellen Differentialquotienten von W nach a bzw. nach b gegeben.

Es ist also:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17\,860\,b^2}{(b \times 1{,}798\,a)^2} \text{ cal},$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{17\,860\,a^2 \cdot 1{,}798}{(b \times 1{,}798\,a)^2} \text{ cal}.$$

Die Wärmetönung U des Prozesses läßt sich somit berechnen. Da der Temperaturkoeffizient des Akkumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration gemessen ist, so sind alle Daten zur Berechnung von ΔE vorhanden. Die so berechneten Werte finden sich in Spalte 7 der unten folgenden Tabelle. Sie sind in der Weise dargestellt, daß die ΔE-Werte gegen den Wert von III (2,103 Volt) berechnet und dann zu diesem hinzugefügt werden. Die Übereinstimmung zwischen den so berechneten und den gemessenen E-Werten ist in Anbetracht der ziemlich großen Unsicherheit der zugrunde gelegten U-Werte ausreichend gut.

2. Übereinstimmung: Berechnung der EMK. unter Annahme reversibler isothermer Prozesse.

Mit dem eben beschriebenen System zweier gegeneinander geschalteter, mit verschieden starken Schwefelsäuren gefüllten Zellen denkt sich Dolezalek (l. c. S. 31) folgenden isothermen reversiblen Kreisprozeß ausgeführt: Das System gibt in einem äußeren Schließungskreis die elektrische Arbeit $\Delta E\, 96\,540$ Voltcoulomb ab, wobei nach obigem 1 Mol H_2SO_4 aus I in II und 1 Mol Wasser aus II in I übergeht.

Diesen Übergang denkt man sich rückgängig gemacht durch einen isothermen Destillationsprozeß folgender Art: Man entnimmt aus II eine 1 Mol H_2SO_4 enthaltende Menge der verdünnten Säure, welche Menge n_2 ($= \frac{b}{a}$ Mol) Wasser enthält, und destilliert isotherm und reversibel aus dieser abgetrennten Menge des Elektrolyten das Wasser wieder nach II zurück.

Zu dem so isolierten 1 Mol H_2SO_4 wird isotherm und reversibel aus I n_1 Mol H_2O destilliert und das so auf die gleiche Konzentration wie I gebrachte Mol H_2SO_4 arbeitslos I beigemischt. Die bei diesen beiden Vornahmen aufgewandte bzw. gewonnene Arbeit ist:

$$RT\int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p}\,dn \quad \text{bzw.} \quad RT\int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p}\,dn,$$

wo p_1 und p_2 die konstante Wasserdampfspannung der Akkumulatorensäuren, p den variablen Druck über dem Mol H_2SO_4 bedeutet.

Es ist ferner, um die bei der Entladung des Zellenpaares erfolgte Veränderung vollkommen rückgängig zu machen, noch erforderlich, 1 Mol H_2O von II nach I isotherm überzudestillieren, wobei die Arbeit:

$$R\,T \ln \frac{p_2}{p_1}$$

gewonnen wird.

Die Summe dieser 3 Arbeitsgrößen ist gleich der geleisteten elektrischen Arbeit. So erhält man:

$$\varDelta E = 0{,}86 \cdot 10^{-4} T \left(n_2 \ln p_2 + \ln \frac{p_2}{p_1} - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn \right) \cdot$$

Diese Gleichung gestattet, da die Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen bei 0° von Dieterici[7]) sehr genau gemessen sind, die Berechnung von $\varDelta E$.

Nachstehende Tabelle, in welcher, wie erwähnt, die $\varDelta E$-Werte gegen den Wert III berechnet und dann zu diesem hinzugezählt sind, zeigt sehr gute Übereinstimmung der so berechneten EMK. mit den bei 0° an aus reinem Bleioxyd hergestellten Zellen gemessenen EMK.

Nr.	Säuredichte 15° C	Proz. H_2SO_4	n	Dampfdruck p mm Hg	$\frac{dE}{dT}$ Millivolt	Elektromotorische Kraft E (0° C) Volt				
						berechnet		gemessen		
						aus U	aus p	Dolezalek	Streintz	Heim
I	1,553	64,5	3	0,431	+0,04	2,39	2,383	2,355	—	—
II	1,420	52,15	5	1,297	+0,06	2,25	2,257	2,253	2,268	—
III	1,266	35,26	10	2,975	+0,11	(2,10)	(2,103)	2,103	(2,103)	(2,103)
IV	1,154	21,40	20	4,027	+0,32	2,06	2,000	2,008	1,992	2,002
V	1,035	5,16	100	4,540	−0,07	1,85	1,892	1,887	1,891	—

Die Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung, daß die Arbeit des Bleiakkumulators die freie Energie des Vorgangs $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$ darstellt.

Der Bleiakkumulator stellt nach dem Vorangegangenen einen äußerst bequemen Apparat dar, sowohl zur Bestimmung der Änderung der freien Energie beim Vermischen von H_2SO_4-Lösungen, wie auch zur Bestimmung der Wasserdampfspannungen von Schwefelsäurelösungen.

R. A. Lehfeld[8]) hat obige von Dolezalek gemessene EMK. mit Rücksicht auf den neueren, um 0,34 Proz. niedrigeren Wert des Westonelements, auf welches obige Messungen bezogen sind, korrigiert. Er hat aus diesen Werten die Dampfdrucke (Kreuzchen, s. Fig. 3) berechnet, welche Werte allerdings für verdünnte Säuren nicht sehr gut mit den Werten von Dieterici (Kreise) übereinstimmen. Der Schwefelsäuregehalt ist in z Mol H_2SO_4 auf $1 - z$ Mol H_2O eingezeichnet. Die Kurve der totalen Energieänderung ist mittels der EMK. und deren Temperaturkoeffizienten mit Hilfe der Helmholtzschen Gleichung berechnet. Ihr Schnittpunkt mit der Kurve der freien Energie liegt bei $z = 0{,}006$, für welche Konzentration allein hiernach also die Thomsonsche Regel gelten würde.

Für verdünnte Schwefelsäurelösungen, für welche nach dem Raoult-van't Hoffschen Gesetz die relative Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Konzentration wird, geht obige Gleichung über in die einfache Form (Dolezalek[4]), S. 35):

$$E_2 - E_1 = 0{,}1983 \cdot 10^{-3} \gamma T \left(\log \frac{c_2}{c_1} + 0{,}008 (c_2 - c_1) \right),$$

wo c_1 und c_2 die Anzahl Mol H_2SO_4 pro Liter, γ die Anzahl der durch Dissoziation der H_2SO_4 entstandenen Ionen, N die Zahl der Wassermole (= 55,55 im Liter) bedeuten. γ ergibt sich aus den Gefrierpunktsbestimmungen von Loomis im Mittel zu 2,22. Setzt man in obiger Gleichung für E_1 den

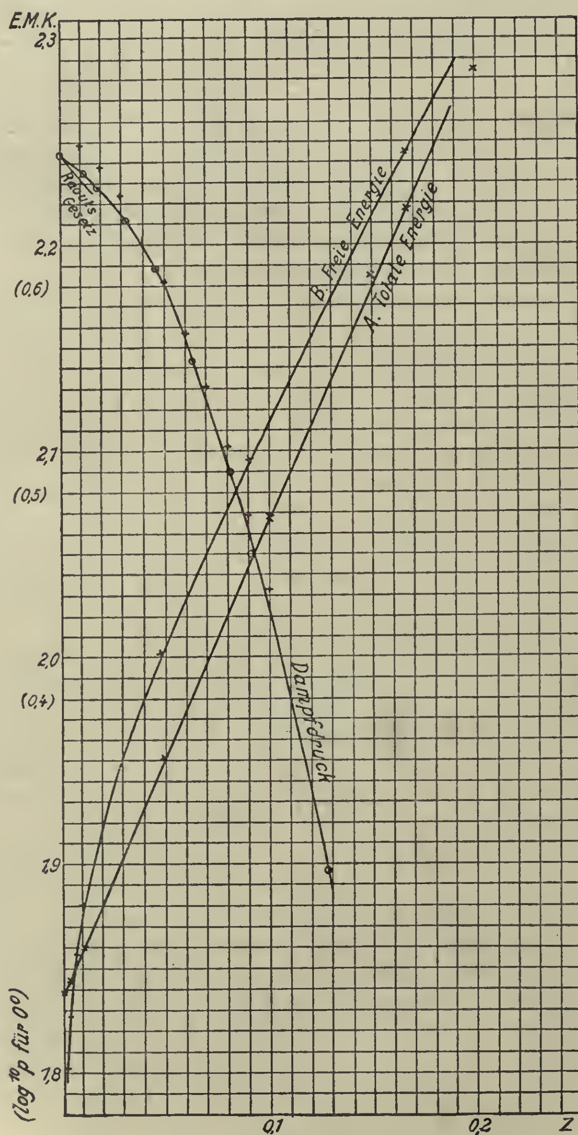


Fig. 3.

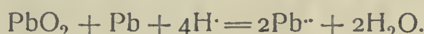
gemessenen Wert der EMK. einer mit 2-normaler Säure gefüllten Zelle = 1,917 Volt bei 0°, so erhält man für die EMK. eines mit verdünnterer Säure gefüllten Akkumulators bei Zimmertemperatur die vereinfachte Beziehung:

$$E_c = 1,92 + 0,15 \log c.$$

Zu derselben Beziehung führt die direkte Anwendung der van't Hoffschen Gleichung für die freie Energie einer Reaktion:

$$EF = RT \ln K - RT \Sigma \nu \ln c,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante der Akkumulatorreaktion bedeutet und die Summierung der Konzentrationslogarithmen über alle an der Reaktion teilnehmenden Molekelgattungen zu erstrecken ist, an denen die Lösung nicht gesättigt ist. Hierbei sind die entstehenden Stoffe als positiv, die verschwindenden als negativ zu zählen. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß die reagierenden gelösten Stoffe vollkommen elektrolytisch dissoziiert sind. Die Reaktionsgleichung lautet:



$$PbO_2 + Pb + 4H^{\cdot} = 2Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O.$$

Es ist dann

$$E = \frac{RT}{2} \ln K - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{\cdot\cdot}]^2 [H_2O]^2}{[H^{\cdot}]^4},$$

da $[Pb^{\cdot\cdot}][SO_4'']$ = const. und $[SO_4''] = \frac{1}{2}[H^{\cdot}]$ ist, so folgt

$$E = RT \ln K' - \frac{RT}{2} \ln \frac{[H_2O]^2}{[H^{\cdot}]^6}.$$

Der Unterschied der EMK. zweier mit verschiedenen Mengen Säure gefüllter Akkumulatoren ist daher

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{[H_2O]_2^{\,2} \cdot [H^{\cdot}]_1^{\,6}}{[H_2O]_1^{\,2} \cdot [H^{\cdot}]_2^{\,6}}.$$

Nun ist die aktive Masse $[H_2O]$ des Wassers der Dampfspannung p proportional, wir können daher für $\frac{[H_2O]_1}{[H_2O]_2}$ einsetzen $\frac{p_1}{p_2}$.

Für verdünnte Lösung ist jedoch die durch den gelösten Stoff bewirkte Dampfspannungserniedrigung klein gegen den Absolutwert von p und daher:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{\gamma (c_2 - c_1)}{N},$$

wenn die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung proportional der Konzentration des gelösten Stoffes gesetzt wird.

Dies in obige Gleichung substituiert, führt zu derselben Gleichung, die oben (S. 786) auf anderem Wege abgeleitet wurde.

Die Meßresultate und die entsprechenden theoretischen Werte enthält folgende Tabelle:

Mol H_2SO_4 pro Liter c	Elektromotorische Kraft (0^0 C) E_c	
	gemessen	berechnet
1,000	1,917	(1,917)
0,360	1,863	1,863
0,180	1,828	1,827
0,111	1,802	1,801
0,0505	1,764	1,760
0,0124	1,690	1,667
0,00046	1,488	1,516

Die Übereinstimmung ist sehr gut, nur bei sehr verdünnter Säure fällt die berechnete elektromotorische Kraft etwas zu groß aus, weil hier die hohe Dissoziation der Säure einen größeren Wert für γ als 2,22 verlangt.

Für noch verdünntere Säuren ist die Voraussetzung für Ableitung obiger Gleichung, nämlich daß $[SO_4'']=1/2\,[H^\cdot]$ nicht erfüllt, da bei diesen Verdünnungen bereits die Hydrolyse des gelösten Bleisulfats merklich wird. Es ist daher bei sehr verdünntem Elektrolyten mit der Formel:

$$E=\frac{RT}{2}\ln\frac{\text{const.}\cdot[H^\cdot]^4}{[H_2O]^2\cdot[Pb^{\cdot\cdot}]^2}$$

zu rechnen. Für den Unterschied der elektromotorischen Kräfte zweier Akkumulatoren mit verschieden verdünnten Säuren erhalten wir dann, da $[H_2O]$ bei großen Verdünnungen sich nicht mehr merklich ändert:

$$E_2-E_1=RT\ln\frac{[Pb^{\cdot\cdot}]_1}{[Pb^{\cdot\cdot}]_2}+RT\ln\frac{[H^\cdot]_2{}^2}{[H^\cdot]_1{}^2}.$$

Diese Gleichung gestattet die $H^\cdot$-Konzentration in einer reinen $PbSO_4$-Lösung, d. h. also den Grad der Hydrolyse des $PbSO_4$ zu berechnen. Die Dolezaleksche Rechnungsweise ist indessen, wie M. Pleißner und Fr. Auerbach[9]) gezeigt haben, mit mehreren Fehlern behaftet. Setzt man in obiger Gleichung den von Dolezalek gemessenen Wert der elektromotorischen Kraft einer mit rein wäßriger $PbSO_4$-Lösung gefüllten Zelle: $E_1=1{,}26$ Volt bei 0^0, für E_2 den für 0,00046 molare Säure gemessenen Wert $E_2=1{,}488$ ein, ferner mit Pleißner und Auerbach das Verhältnis $[Pb^{\cdot\cdot}]_1:[Pb^{\cdot\cdot}]_2=5{,}5$, wie es diese Autoren aus der Löslichkeits- und Dissoziationsbeeinflussung von $PbSO_4$ durch H_2SO_4 berechnen, endlich $[H^\cdot]_2=0{,}00086$ Mol pro Liter, wie sich aus der Leitfähigkeit der 0,00046 molaren H_2SO_4 ergibt, so erhält man $[H^\cdot]_1=1{,}6\cdot10^{-5}$. Nach Auerbach und Pleißners Messungen beträgt die Gesamtlöslichkeit von $PbSO_4$ bei 0^0 $9{,}1\cdot10^{-5}$ Mol pro Liter. Die Hydrolyse, berechnet nach der Gleichung $Pb^{\cdot\cdot}+H_2O=Pb(OH)^\cdot+H^\cdot$, beträgt demnach bei 0^0 etwa 17 Proz. der Gesamtlöslichkeit, welcher Wert indessen infolge der Unsicherheit der experimentellen Grundlagen wahrscheinlich zu hoch ist (s. $PbSO_4$, S. 697).

Dolezalek hat ferner die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft einiger anderer Kombinationen aus einerseits Bleischwamm bzw. Bleisuperoxyd, andererseits einer Wasserstoffelektrode oder einer Hg-Elektrode gemessen und in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Berechnungen gefunden, wodurch nochmals die Reversibilität der Vorgänge an den Akkumulatorelektroden bestätigt wird (Theorie des Bleiakkumulators[4]) S. 40ff.).

Einen weiteren Beweis endlich, welcher gleichzeitig von erheblicher Bedeutung für die Erklärung wichtiger Erscheinungen am technisch arbeitenden Bleiakkumulator ist, hat die Untersuchung der thermodynamischen Verhältnisse bei den Konzentrationsketten gegeben:

I: — $Pb|PbSO_4$, konz. Säure | verdünnte Säure, $PbSO_4|Pb$ +
und II: + $PbO_2|PbSO_4$, konz. Säure | verdünnte Säure, $PbSO_4|PbO_2$ —.

Die EMK. solcher Ketten sind zuerst von Gladstone und Hibbert[10]) gemessen worden. Sie wurden später von Mugdan[2]) theoretisch behandelt; dieser konnte für verdünnte Säuren vortreffliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch konstatieren.

Es wurde vollkommene Dissoziation des Elektrolyten in SO_4'' und $2H^\cdot$ angenommen. Die von Zelle I bei Abgabe von $2\times96\,540$ Coulomb geleistete Arbeit ist mit folgenden Vorgängen verbunden: Ein SO_4'' wird aus der konz. Lösung, in der sich $PbSO_4$ bildet, in die verdünntere übertragen, wo $PbSO_4$

zersetzt wird, dagegen werden $\frac{v}{u+v} SO_4''$ durch Ionenwanderung in entgegengesetzter Richtung geführt. Es werden also $1 - \frac{v}{u+v} = \frac{u}{u+v} SO_4''$ in der Richtung konz. ⟶ verd. geführt. $2\frac{u}{u+v} H^{\cdot}$ wandern ferner mit dem Strom in der Richtung konz. ⟶ verd. Es gehen also im ganzen $\frac{3u}{u+v}$ Grammionen aus der konz. Lösung in die verdünnte über. Die aus diesem Vorgang zu erzielende Arbeit entspricht einer EMK.

$$\Pi_{Pb} = -\frac{3}{2}\frac{u}{(u+v)} 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der konzentrierten und verdünnten Säure in Mol pro Liter bedeuten.

Die Vorgänge bei Betätigung von Zelle II sind etwas komplizierterer Art. $1 SO_4''$ verschwindet an der Kathode, wo sich $PbSO_4$ bildet, und erscheint an der Anode, wo $PbSO_4$ zersetzt wird. Ferner wandern $\frac{v}{u+v} SO_4''$ nach der Anode über. Im ganzen also gehen $1 + \frac{v}{u+v}$ oder $2 - \frac{u}{u+v} SO_4''$ in der Richtung konz. ⟶ verd. Der an der Anode disponibel gewordene O_2 des PbO_2 entzieht dem Elektrolyten $4H$, mit welchen er sich zu $2H_2O$ verbindet. Es verschwinden also $4H^{\cdot}$. Es wandern ferner $\frac{2u}{u+v} H^{\cdot}$ zur Kathode. Im ganzen also gehen $4 - \frac{2u}{u+v} = 2\left(2 - \frac{u}{u+v}\right) H^{\cdot}$ in der Richtung konz. ⟶ verd.

Es gehen also total $3\left(2 - \frac{u}{u+v}\right)$ Grammionen in der Richtung konz. ⟶ verd. Diesem Vorgang entspricht eine EMK.

$$\Pi_1 = \frac{3}{2}\left(2 - \frac{u}{u+v}\right) \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Hierzu kommt noch eine weitere Arbeitsgröße, entsprechend dem Umstande, daß an der Kathode $2H_2O$ gebildet werden, an der Anode gleichzeitig $2H_2O$ verschwinden. Dieser Wasserüberführung entspricht, wie oben bereits hergeleitet, eine EMK.

$$\Pi_2 = 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \ln \frac{p_2}{p_1},$$

wo p_2 und p_1 die Wasserdampfspannungen bedeuten. Diese Gleichung geht, da $\ln \frac{p_2}{p_1}$ in erster Annäherung $= 3\frac{(c_1 - c_2)}{N}$ ($N = 55{,}5$ = Anzahl Wassermole im Liter), über in: $\Pi_2 = 3 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \cdot 0{,}018 \cdot (c_1 - c_2)$. Die EMK. der Konzentrationskette II ist also

$$\Pi_{PbO_2} = \Pi_1 + \Pi_2 = 3 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \left[\left(1 - \frac{u}{2(u+v)}\right) \ln \frac{c_1}{c_2} + 0{,}018\,(c_1 - c_2)\right].$$

Bei der Berechnung wurde für die aus $1\, H_2SO_4$ gebildete Anzahl Ionen statt 3 wie oben der Wert 2,22 eingesetzt. Die experimentell von Mugdan bestimmten EMK. solcher Konzentrationsketten zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten, soweit verdünnte Lösungen in Betracht kommen:

Gehalt der Lösungen (Mol H_2SO_4/l)		EMK. zwischen den beiden negativen Platten (Volt)		EMK. zwischen den beiden positiven Platten (Volt)	
I	II	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$^3/_8$	$-\ ^3/_{32}$	— 0,0308	— 0,0329	0,0444	0,046
$^3/_4$	$-\ ^3/_{32}$	— 0,0462	— 0,0494	0,0664	0,0676
$^3/_{16}$	$-\ ^3/_{32}$	— 0,016	— 0,0165	0,023	0,0224
$^3/_8$	$-\ ^3/_{16}$	— 0,015	— 0,0165	0,0225	0,0225
$^3/_4$	$-\ ^3/_8$	— 0,017	— 0,0165	0,021	0,0227
$^3/_2$	$-\ ^3/_4$	— 0,021	— 0,0165	0,029	0,0231
3	$-\ ^3/_2$	— 0,0315	— 0,0165	0,052	0,0238

Durch Subtraktion von Π_{Pb} von Π_{PbO_2} erhält man offenbar eine Beziehung, welche angibt, wie sich die Potentiale des gesamten Akkumulators bei gleicher Änderung der Säurekonzentration an jeder Elektrode verändern.

Dolezalek hat diese Ableitungen verallgemeinert für beliebige Säurekonzentrationen gegeben, indem er statt von den Konzentrationen wie oben von den Dampfspannungen ausging. Auch hier stimmt die Rechnung mit den von Gladstone und Hibbert gemessenen EMK. der Konzentrationsketten mit starken Elektrolyten bis zu einer Konzentration von ca. 22 Proz. H_2SO_4 gut überein[10]) (Theorie der Bleiakk. S. 46).

Der Temperaturkoeffizient des Bleiakkumulators ist von F. Streintz[11]) bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessen worden. Die Werte sind in nachfolgender Tabelle verzeichnet.

E in Volt beobachtet	$10^6 \frac{dE}{dT}$ beobachtet	$10^6 \frac{dE}{dT}$ berechnet
1,9223	140	—
1,9828	228	213
1,9860	274	265
1,9920	333	335
2,0031	335	341
2,0072	312	305
2,0084	285	293
2,0090	279	280
2,0105	255	265
2,0779	130	—
2,2070	73	—

Sie lassen sich innerhalb der Säuredichten 1,144 und 1,173 darstellen durch die Parabelgleichung:

$$\frac{dE}{dT} = 357 \cdot 10^{-6} - 0{,}64\,(E - 1{,}998)^2.$$

Dolezalek hat die Messungen auf verdünntere Säuren ausgedehnt. Sie sind in nachstehender Kurve wiedergegeben (Fig. 4).

Danach ist der Temperaturkoeffizient nur für Säuren von mehr als 0,7 Mol pro Liter positiv; er wird bei dieser Konzentration, für welche allein die Thomsonsche Regel gilt (s. o.), $= 0$ und erhält mit sinkender Säure-

konzentration (was sich, wie Dolezalek zeigt, theoretisch voraussehen läßt) relativ hohe negative Werte*).

Nach vorstehenden Ausführungen ist es wohl als endgültig erwiesen zu betrachten, daß der Bleiakkumulator eine im thermodynamischen Sinne um-

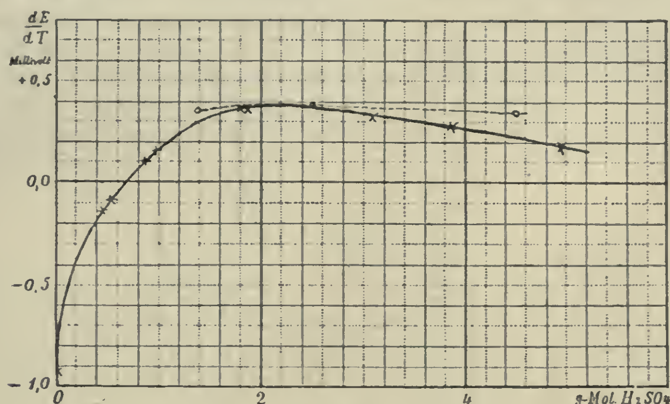


Fig. 4.

kehrbar arbeitende Maschine ist. Demnach müßte seine Klemmenspannung nur von dem jeweiligen Zustand, der Säurekonzentration, Temperatur usw. abhängen, nicht aber von dem Wege, auf welchem er in diesen Zustand gebracht wurde, also vor allem unabhängig davon sein, ob er sich gerade in der

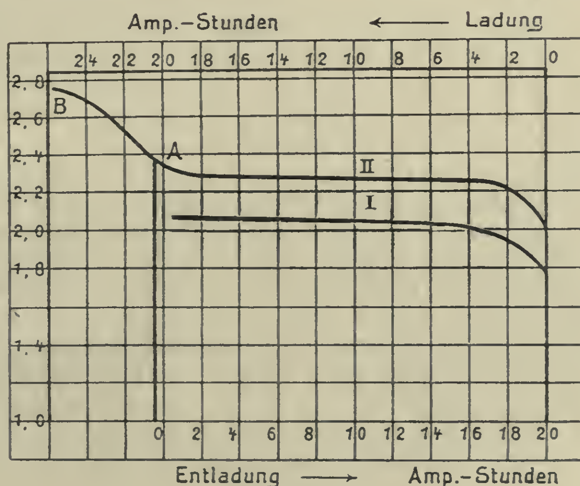


Fig. 5.

Lade- oder Entladeperiode befindet. Da jedoch alle thermodynamischen Betrachtungen nur für unendlich langsame Vorgänge gültig sind, so gilt auch

*) Infolge äußerer Gründe war es Herrn Dr. Mugdan nicht möglich, den Akkumulatorenabschnitt zu Ende zu führen. An seiner Stelle hat Herr Dr. O. Sackur die Abfassung des folgenden Schlußteils freundlichst übernommen. (D. Herausg.)

diese Folgerung nur für Ladung und Entladung mit sehr geringer Stromstärke. Beim praktischen Gebrauch des Bleisammlers werden daher Abweichungen auftreten, deren Größe und Ursache im folgenden betrachtet werden sollen.

Die Figur 5 (S. 791) enthält ein Diagramm, welches die Änderung der Klemmenspannung während der Entladung und Aufladung angibt. Als Abszissen sind die entnommenen bzw. zugeführten Elektrizitätsmengen in Amperestunden (bei konstanter Stromstärke), als Ordinaten die mittels eines Voltmessers gemessenen Klemmspannungen aufgetragen. I gibt die Entladungs-, II die Ladungskurve wieder. Zunächst erkennt man, daß der Theorie entsprechend die Spannung während der Entladung allmählich sinkt

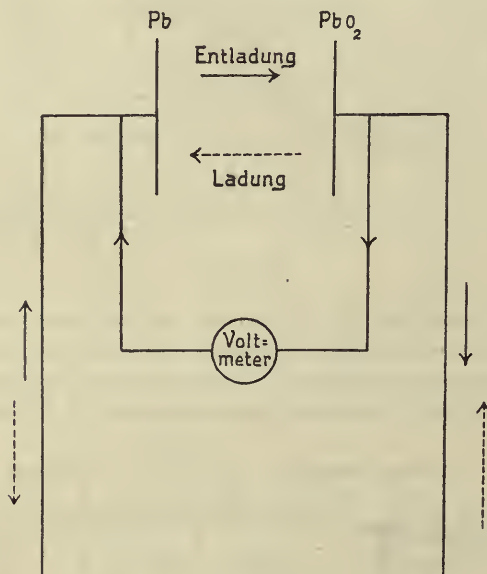
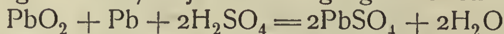


Fig. 6.

und bei der Ladung zunimmt, da ja beim Fortgang der stromliefernden Reaktion



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

die Säurekonzentration abnimmt und umgekehrt bei der Aufladung zunimmt. Die Kurven fallen jedoch nicht zusammen, sondern laufen zwar parallel, aber in einem Abstande von etwa 0,3 Volt. Zur Erklärung dieser Differenz muß man berücksichtigen, daß die gemessene Klemmenspannung E gar nicht das Maß für die freie Energie und daher auch nicht für die wahre EMK. E′ des Akkumulators ist, sondern daß sie sich von dieser um die Größe $i \cdot w$ unterscheidet, wenn i die Stromstärke und w den inneren Widerstand der Zelle bedeutet. Wie man aus nebenstehender Schaltungsskizze (Fig. 6) erkennt, ist für die Ladung

$$E = E' + iw,$$

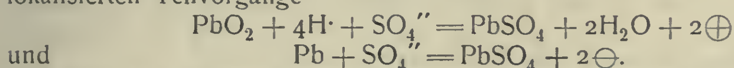
und für die Entladung

$$E = E' - iw.$$

Die Differenz der Klemmenspannungen bei der Ladung und Entladung muß also mindestens 2 iw betragen.

Der innere Widerstand eines Akkumulators ist infolge des hohen Leitvermögens der Schwefelsäure stets sehr gering. Wie Haagn[12]) und andere nachgewiesen haben, ändert sich w während der Ladung und Entladung nicht

merklich und ist von der die Zelle passierenden Stromstärke nahezu unabhängig. Für Zellen mittlerer Größe beträgt er etwa 0,01 Ohm und ist für größere Zellen mit größerer Elektrodenoberfläche noch wesentlich geringer. Bei einer Stromstärke i von 1 Amp., wie sie bei den in der Fig. 5 dargestellten Versuchen benutzt wurde, beträgt also 2 iw nur etwa 0,02 Volt. Die im Innern der Zelle geleistete Stromarbeit ist also nicht als Ursache für die Differenz von 0,3 Volt zwischen Ladungs- und Entladungskurve anzusehen. Als solche ist vielmehr im wesentlichen die an und innerhalb der porösen Elektroden stattfindende Konzentrationsänderung der Säure zu betrachten. Der stromliefernde Vorgang spaltet sich in die beiden an den Elektroden lokalisierten Teilvorgänge



$$PbO_2 + 4H^{\cdot} + SO_4'' = PbSO_4 + 2H_2O + 2\oplus$$

und

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4 + 2\ominus.$$

Die bei diesen Reaktionen verschwindenden Molekelgattungen verschwinden zunächst unmittelbar an den Elektroden. Hier ist also die Konzentrationsabnahme viel größer als sie es wäre, wenn die Reaktion in dem gesamten Volumen gleichmäßig stattfände. Würde der Konzentrationsausgleich zwischen Lösung und Elektrodenflüssigkeit durch Diffusion außerordentlich rasch vor sich gehen, so wäre diese Lokalisierung der Teilvorgänge an den Elektroden belanglos. Da aber die Diffusion erfahrungsgemäß nur langsam eintritt, und in den porösen Pasten, die die Elektrodenoberfläche umgeben, sich sehr langsam vollzieht, so muß die tatsächliche, die Spannung bedingende Konzentrationsänderung an den Elektroden bei der Ladung eine Steigerung, bei der Entladung eine Verminderung der EMK. und daher auch der Klemmenspannung hervorrufen. Ferner lehrt diese Überlegung, daß die Differenz zwischen Lade- und Entladespannung um so größer ist, je rascher die stromliefernden Vorgänge verlaufen, je größer also die Stromstärke ist, mit der die Ladung bzw. Entladung vorgenommen wird. Auch dieser Schluß wird durch die Erfahrung vollständig bestätigt.

Das steile Ansteigen der Spannungskurve gegen Ende der Ladung (Figur 5) ist ein Maß für die Stromarbeit, die zur Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff, also zur Wasserzersetzung, aufgewendet werden muß. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß die vollständige Umwandlung der letzten in die Elektrodenmasse eingeschlossenen Reste von Bleisulfat in Blei und Superoxyd nur langsam vonstatten geht. Wenn die Aufladung nahezu beendet ist, so wird der die Zelle passierende Strom nur teilweise zur Umkehr des stromliefernden Vorgangs, zum andern Teil zur Wasserzersetzung verbraucht. Da sich Wasserstoff und Sauerstoff an den Akkumulatorplatten nur unter Aufwendung einer erheblichen Überspannung entwickeln lassen, so steigt die Spannung in diesem letzten Teil des Ladevorgangs bis oberhalb 2,5 Volt. Die zur Wasserzersetzung verbrauchte Energie wird bei der Entladung nicht wiedergewonnen; trotzdem ist es eine praktische Notwendigkeit, den Akkumulator so lange aufzuladen, bis sich reichliche Mengen Gas entwickeln und die Zelle „kocht".

Die Elektrizitätsmenge, die man einem geladenen Akkumulator entnehmen kann, ist durch die Menge des vorhandenen Bleisuperoxyds, des Bleis und der Schwefelsäure gegeben. Denn wenn einer der am stromliefernden Vorgang teilnehmenden Stoffe verschwunden ist, ist auch die Arbeitsmöglichkeit der Zelle erschöpft. Als technisches Maß für die dem Sammler insgesamt zu entnehmende Elektrizitätsmenge dient nicht das Coulomb oder die Ampere-

sekunde, sondern die Amperestunde, und man bezeichnet die dem Sammler zu entnehmende Anzahl Amperestunden als seine „Kapazität". Ein Akkumulator, der eine Kapazität von 100 Amperestunden besitzt, vermag also einen Strom von 1 Amp. 100 Stunden lang, oder einen Strom von 100 Amp. 1 Stunde lang zu liefern. Da nach dem Faradayschen Gesetz eine Umsetzung von 1 g-Äquivalent an jeder Elektrode einer Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs entspricht, so muß ein Bleiakkumulator mit einer Kapazität von 100 Amperestunden mit $\frac{100 \cdot 3600}{96540} = 3{,}73$ g-Äquivalenten PbO_2 und Pb und der doppelten Menge Schwefelsäure gefüllt sein. Tatsächlich muß er jedoch viel mehr von diesen Stoffen enthalten, weil erfahrungsgemäß der stromliefernde Vorgang nur dann glatt und rasch verläuft, wenn alle beteiligten Stoffe in großem Überschuß vorhanden sind.

Zur Beurteilung des Nutzeffekts eines Akkumulators sind zwei Gesichtspunkte maßgebend, nämlich erstens das Verhältnis der bei der Entladung und Ladung verbrauchten Elektrizitätsmenge, und zweitens das entsprechende Verhältnis der Energiemengen. Über beide Größen gibt die bereits oben besprochene Fig. 5 Auskunft. Die bei der Entladung gewonnene Strommenge ist stets kleiner als die bei der Ladung hineingeschickte; denn die Abszisse des oberhalb etwa 2,2 Volt steil aufsteigenden Astes der Ladungskurve stellt die zur Wasserzersetzung erforderliche Elektrizitätsmenge dar, die bei der Entladung nicht wiedergewonnen wird. Bei den üblichen Typen von Zellen beträgt dieser Stromverlust etwa 4—6 Proz., die Stromausbeute also 94—96 Proz. Die Größe der Stromverluste wird durch die Länge der Abszisse zwischen A und B bestimmt. Der Energieverlust ist stets größer. Denn die elektrische Energie ist durch das Produkt aus Elektrizitätsmenge und Spannung gegeben, sie wird also durch die Größe des Flächenstücks repräsentiert, das durch die Stromkurve, die Abszissenachse und die Endordinaten begrenzt wird. Da die Spannungsdifferenz zwischen der Ladungs- und Entladungskurve etwa 0,3 Volt beträgt, so ist der Energieverlust meist etwa 28—32 Proz., die Energieausbeute eines Akkumulators etwa 78—82 Proz.

Auf die vielen technischen Einzelheiten, die für die Herstellung und Erhaltung der Akkumulatoren von Bedeutung sind, kann im Rahmen dieses Handbuchs nicht eingegangen werden.

---

1) J. H. Gladstone und A. Tribe, Die chemische Theorie der sekundären Batterie nach Planté und Faure. Deutsch von R. v. Reichenbach, Hartlebens Verlag, Wien 1884.
2) M. Mugdan, Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 309, 1899.
3) F. Streintz, Wied. Ann. **49**, 564, 1893.
4) Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901.
5) Tscheltzow, Compt. rend. **100**, 1458, 1885.
6) F. Streintz, Wied. Ann. **53**, 698, 1894.
7) Dieterici, Wied. Ann. **50**, 61, 1893.
8) R. A. Lehfeld, El. Review **43**, 618, 1903; Ref. Jahrb. f. Elektroch. **10**, 372, 1904.
9) M. Pleißner u. F. Auerbach, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt **26**, 41, 1907.
10) Gladstone und Hibbert, Elektrotech. Zeitschr. **13**, 436, 1892.
11) F. Streintz, Wied. Ann. **46**, 449, 1892.
12) Haagn, Zeitschr. phys. Chem. **23**, 97, 1897.

Abgeschlossen im Juli 1909. O. Sackur.

Über „kolloides Blei" und „kolloide Bleiverbindungen" siehe am Ende des Bandes.

Thorium. Th.

Atomgewicht des Thoriums, Th = 232,49.

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Berzelius das wahre Thorium 1828 entdeckt hatte, konnte der Thorerde die unrichtige Formel der Monoxyde, ThO_2, die zufälligerweise ihre Zusammensetzung richtig ausgedrückt haben würde, nicht mehr zugeschrieben werden.

Für das Thoriumoxyd, die Thorerde, kam nur die Wahl zwischen den folgenden zwei Formeln in Betracht, und ihnen entsprechen die darunterstehenden Atomgewichts- und Äquivalentwerte:

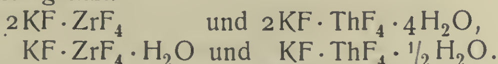
Thorium	ThO	ThO_2
Atomgewicht	116	232
Äquivalent	58	116

Die Formel ThO wurde der Thorerde von Berzelius zugeschrieben, weil er dieselbe für ein Analogon einiger anderer Erden, wie LaO, DiO, CeO, hielt, die wiederum als Analoga von MgO angesehen wurden. Berzelius[1]) sagt darüber: „Da in dem Doppelsalze von schwefelsaurer Thorerde und schwefelsaurem Kali beide Basen mit einer gleichen Quantität Schwefelsäure verbunden sind, so ist einiger Grund, gewiß aber keine Sicherheit vorhanden, daß die Erde 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff enthält."

Dem Äquivalent Th = 58 (O = 8) entsprachen die Formeln ThO, ThCl ThF, KF + 2ThF + 4HO, KF + 4ThF + HO und das obige Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali wurde $KO \cdot SO_3 + ThO \cdot SO_3$ geschrieben.

Dem Atomgewicht Th = 116 (O = 16) entsprachen die Formeln ThO $ThCl_2$, ThF_2, $KF \cdot ThF_2 \cdot 2H_2O$, $KF \cdot 2ThF_2 \cdot {}^1\!/_2 H_2O$ und $K_2SO_4 \cdot ThSO_4$, welchem letzteren Salze aber Berzelius die dualistische Formel $KO \cdot SO_3 + ThO \cdot SO_3$ (K = unseren 2K) gab.

Die Formel ThO_2 gab der Thorerde Delafontaine[2]) im Jahre 1863. Der erste Grund für diese Ansicht war der Isomorphismus der Thorerde mit dem Zinnoxyd SnO_2 und dem Rutil TiO_2, der zweite die Analogie der von Chydenius entdeckten Kaliumdoppelsalze des Thoriumfluorids mit den Doppelsalzen des Zirkontetrafluorids oder den Fluozirkonaten, denn, atomistisch, aber der Übersicht halber dualistisch, werden die Formeln der Doppelsalze analog bis auf den Wassergehalt:



$$2KF \cdot ZrF_4 \quad \text{und} \quad 2KF \cdot ThF_4 \cdot 4H_2O,$$
$$KF \cdot ZrF_4 \cdot H_2O \quad \text{und} \quad KF \cdot ThF_4 \cdot {}^1\!/_2 H_2O.$$

Die Ansicht von Delafontaine erwies sich in der Folge als richtig und wir nehmen als das Atomgewicht des Thoriums — welches nur als positives

vierwertiges Element auftritt — eine Zahl von der Größenordnung 232 an, denn dieses Atomgewicht befindet sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl 232 stellt die kleinste Menge Thorium dar, welche sich in einem Normaldoppelvolum des Thoriumtetrachloriddampfes befindet. Auch das physikalisch-chemische Verhalten der Thoriumverbindungen in Lösungen, soweit es studiert wurde, steht mit unserem Atomgewicht im Einklang. In den wäßrigen Lösungen der Thoriumsalze ist bei mittlerer Temperatur nach den in meinem Laboratorium ausgeführten Versuchen, in Übereinstimmung mit der Regel von Ostwald-Walden, das vierwertige Kation $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ enthalten, und dabei findet eine relativ schwache Hydrolyse statt, was damit in Übereinstimmung ist, daß das Thorium das positivste Endglied der positiveren Unterabteilung der vierten Gruppe vorstellt. (Bei höherer Temperatur sind die Thoriumsalze in wäßriger Lösung stark hydrolytisch gespalten.)

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des elementaren Thoriums beträgt 6,41 und diese Zahl stellt den dieser Regel als normal entsprechend angenommenen Wert vor.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Das Dioxyd des Thoriums ist isomorph mit den Dioxyden der der vierten natürlichen Gruppe angehörenden Elemente Zinn im Kassiterit, und Titan im Rutil; die Kristalle gehören dem quadratischen System an. Interessant ist der Isomorphismus, der zwischen dem Thorium und dem vierwertigen Cer in den Doppelnitraten der Formel $(NO_3)_6R^{IV}Mg \cdot 8H_2O$ zu bestehen scheint, sowie der Isomorphismus des Thoriums mit dem vierwertigen, der sechsten Gruppe angehörenden Uran in den Salzen $R^{IV}(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Thoriums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 232 eines in der IV. Gruppe, 12. Reihe (IV—12) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[3]) (1829) bestimmte das Atomgewicht nach mehreren Methoden.

a) Thoriumsulfat wurde durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösungen gefällt und in der Weise analysiert, daß die Erde durch Kalilauge gefällt und dann die Schwefelsäure im Filtrat als Bariumsulfat bestimmt wurde. Es wurden zwei Versuche ausgeführt, wobei auf 0,6754 g ThO_2 1,159 g $BaSO_4$ und auf 1,0515 g ThO_2 1,832 g $BaSO_4$ entstanden. Die Resultate stimmen schlecht untereinander überein. Aus dem ersten Versuch ergibt sich das Verhältnis $ThO_2 : 2BaSO_4 = 58,274 : 100$ und daraus folgt das Atomgewicht **Th = 240,06.**

Der zweite Versuch ergibt $ThO_2 : BaSO_4 = 57,396 : 100$ und **Th = 235,97.**

b) Im schwefelsauren Thorerde-Kali wurden auf 0,265 g ThO_2 0,156 g SO_3 und 0,3545 g K_2SO_4 erhalten. Nach Clarkes Umrechnung mit den Atomgewichten von Berzelius ist das Verhältnis $ThO_2 : 2BaSO_4 = 58,408 : 100$, woraus **Th = 240,69.**

Aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2K_2SO_4 = 0,265 : 0,3435$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 236,88.**

Die in a) erhaltenen Werte sind zu hoch, da aus der heißen Lösung des Sulfats zum Teil basische Salze ausgeschieden werden.

2. Chydenius[4]) (1861). Da uns die Originalabhandlung unzugänglich ist, so geben wir die vom Verfasser erhaltenen Resultate nach dem Auszuge wieder. Eine Umrechnung mit Hilfe unserer Werte der fundamentalen Atomgewichte erscheint unmöglich, und, mit Rücksicht auf den nur historischen Wert der Abhandlung, auch nicht unumgänglich notwendig. Der Verfasser analysierte verschiedene Salze des Thoriums und erhielt für das Äquivalent der Thorerde, als ThO (O = 16) angesehen, die untenstehenden Werte:

a) Durch Analyse des kristallisierten Thoriumsulfats, d. i. Bestimmung des Verhältnisses zwischen der Thorerde und dem Schwefelsäureanhydrid $ThO : 2SO_3$ erhielt er in vier Versuchen für das Äquivalent der Erde 66,33—68,03, im Mittel 67,313. Daraus ergibt sich das Atomgewicht **Th = 237,26.**

b) Durch Analyse des Kalium-Thorium-Sulfats, d. i. durch Ermittlung des Verhältnisses $Th(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 2H_2O : ThO_2$ erhielt er in einem Versuch das Äquivalent 67,02. Daraus folgt das Atomgewicht **Th = 236,08.**

c) Durch Analyse des Thoriumacetats $Th(C_2H_3O_2)_4$ erhielt er in fünf Versuchen als Äquivalent der Erde 66,59—68,40, im Mittel 67,236. Daraus folgt das Atomgewicht **Th = 237,30.**

d) Durch Analyse des Formiats $Th(CHO_2)_4$ erhielt er in drei Versuchen als Äquivalent der Erde 67,89—68,94, im Mittel 68,297. Daraus folgt das Atomgewicht **Th = 241,19.**

e) Chydenius führte vier Analysen des Oxalats aus und nahm noch zwei von Berlin ausgeführte Bestimmungen hinzu. Als Äquivalent der Erde wurde 65,13—66,54, im Mittel 65,85 erhalten und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Th = 231,40.**

Da diese Zahl der richtigen Zahl sehr nahe kommt, so wurde eine Berechnung auf Grund der Angabe ausgeführt, daß in den vier von Chydenius ausgeführten Analysen das Verhältnis $ThO_2 : [2C_2O_3 + 2H_2O] = 59,395 : 40,605$ betrug, und daraus ergibt sich das Atomgewicht **Th = 231,35.**

Bemerkung. Da die Thoriumsalze schwacher Säuren leicht der Hydrolyse unterliegen, so sind die aus dem Formiat und dem Acetat abgeleiteten Zahlen wohl deshalb zu hoch, weil die betreffenden Salze zum Teil aus basischen Salzen bestanden.

3. Delafontaine[2]) (1863) benutzte in seiner schon eingangs zitierten wichtigen Untersuchung zur Atomgewichtsbestimmung des Thoriums das Sulfat in den verschiedenen Hydratationszuständen.

a) Es wurde das in der Kälte auskristallisierte Enneahydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ analysiert und in ihm 44,90—45,21 Proz. ThO_2 gefunden. Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : [2SO_3 + 9H_2O] = 45,062 : 54,938$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 232,35.**

b) Delafontaine erhielt durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Thoriumsulfat und Trocknen des ausgeschiedenen Salzes bei 100° ein Hydrat, welches er zunächst vollständig analysierte und dessen Zusammensetzung sich zu $2Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ oder $Th(SO_4)_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ ergab. Der Gehalt dieses Salzes an Thorerde wurde entweder durch Fällung als Oxalat und Glühen desselben oder durch direktes Glühen des Salzes ermittelt. Es wurden nach der ersten Methode vier Bestimmungen, nach der zweiten zehn Bestimmungen, im ganzen vierzehn Bestimmungen, ausgeführt, wobei 52,13—52,96 Proz., im Mittel 52,511 Proz. ThO_2 erhalten wurden.

Nach den Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom hat das Hydrat mit $4\frac{1}{2}H_2O$ keine selbständige Existenz, sondern es existiert, wie auch Hille-

brand fand, nur das Tetrahydrat. Nun entsteht die Frage, ob wir das Salz von Delafontaine als ein Tetrahydrat in Rechnung zu setzen berechtigt sind, oder nicht.

Wird das Salz als Tetrahydrat angesehen, so ergibt sich aus dem Verhältnis $ThO_2 : [2 SO_3 \cdot 4 H_2O] = 52{,}511 : 47{,}489$ das Atomgewicht **[Th = 224,76]**.

Diese Zahl ist ganz abnorm niedrig und sie beweist, zusammen mit dem Resultat der Analyse, daß das Salz von Delafontaine kein reines Tetrahydrat gewesen ist. Es enthielt mehr Wasser als das Tetrahydrat enthalten soll, und dies erklärt sich durch die höchstwahrscheinlich richtige Annahme, daß das Salz ein höheres Hydrat, wahrscheinlich das Hexahydrat, beigemengt enthielt. Obwohl nun die von Delafontaine analysierte Substanz kein chemisches Individuum gewesen ist, denn das Salz wurde bei 100^0 getrocknet, so zeigt sich doch, daß wir nicht berechtigt sind, den Wassergehalt seines Salzes als den eines Tetrahydrats in Rechnung zu setzen. Würde man nur zur Kontrolle das Atomgewicht aus dem Verhältnis $ThO_2 : [2 SO_3 \cdot 4^1/_2 H_2O] = 52{,}511 : 47{,}489$ berechnen, so ergäbe sich die nahezu richtige Zahl **Th = 234,72.**

Delafontaine bestimmte ferner noch das Verhältnis zwischen dem Sulfat mit $4^1/_2 H_2O$ und dem daraus erhaltenen Bariumsulfat, aber aus dem oben angegebenen Grunde ist diese Bestimmung als wertlos zu übergehen.

4. Hermann[5]) (1864) analysierte ebenfalls ein nicht ganz definiertes Hydrat des Thoriumsulfats, welches er für das Salz $Th(SO_4)_2 \cdot 4^1/_2 H_2O$ hielt. Es war nahezu reines Tetrahydrat, enthielt aber offenbar geringe Mengen eines höheren Hydrats beigemengt. Er fand darin in Prozenten: 52,87 ThO_2, 32,11 SO_3 und 15,02 H_2O.

Wird das Salz als das reine Tetrahydrat angesehen, so ergibt sich aus dem Verhältnis $ThO_2 : [2 SO_3 + 4 H_2O] = 52{,}87 : 47{,}13$ das Atomgewicht des Thoriums **Th = 228,49.**

Wird das Atomgewicht nur aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2 SO_3 = 52{,}87 : 32{,}11$ abgeleitet, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, so ergibt sich die Zahl **Th = 231,68.**

5. Cleve[6]) (1874) führte in seiner großen, bekannten Untersuchung über das Thorium auch Atomgewichtsbestimmungen aus.

a) Das Thoriumsulfat wurde entwässert und aus dem Anhydrid wurde durch starkes Glühen die Thorerde erhalten. In sechs Versuchen wurde 62,357—62,477 Proz. ThO_2 erhalten. Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : 2 SO_3 = 62{,}423 : 37{,}577$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 234,03.**

b) Cleve führte Verbrennungen des Thoriumoxalats aus und ermittelte den Prozentgehalt an ThO_2, CO_2 und H_2O. Zur Verbrennung gelangten zwischen 1,0755 — 1,7135 g des Oxalats. Zur Ableitung des Atomgewichts eignet sich am besten das Verhältnis $ThO_2 : 2 CO_2 = 151{,}114 : 100$ (Min. = 150,896; Max. = 151,262), und daraus ergibt sich die Zahl **Th = 233,97.**

Die Zahl 234 wurde lange Jahre als das wahre Atomgewicht des Thoriums angesehen.

6. Nilson[7]) (1882). In dieser berühmten Arbeit zeigte Nilson zum erstenmal, wie man reines Thoriumsulfat darstellt.

Das neutrale Salz von zweierlei Darstellung wurde in 50 Teilen Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Aus der einen Lösung kristallisierte bei etwa 15^0 das Enneahydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9 H_2O$ (A), aus der anderen Lösung bei 25^0 das Oktohydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ (B) aus.

a) Das Enneahydrat A wurde zunächst „bei einer Temperatur, wobei nur das Kristallwasser entweichen konnte", entwässert, gewogen und dann wurde das rückständige, neutrale, wasserfreie Sulfat höher und zuletzt bis zur Weißglut erhitzt. Nach Nilson hängt „die Genauigkeit wesentlich von dem Grade der Genauigkeit ab, womit man imstande ist, die Wägungsfehler zu eliminieren, welche von der Hygroskopizität der gewogenen Substanzen verursacht werden". Nach den Erfahrungen des Referenten ist es unmöglich den Wägungsfehler zu eliminieren, der dadurch veranlaßt wird, daß die erkaltende Thorerde nach dem Glühen durch Adsorption oder Kondensation der Luft auf ihrer Oberfläche stets an Gewicht zunimmt.

Nilson führte mit dem Salze A sechs Versuche aus, in denen die Mengen des Enneahydrats 1,9479—3,0017 g, die Wassermengen 0,5370 bis 0,8278 g oder 27,562—27,586 Proz. und die Mengen SO_3 0,5324—0,8207 g oder 27,328—27,346 Proz. und die Mengen ThO_2 0,8785—1,3532 oder 45,081—45,099 Proz. betrugen, im Mittel 27,573 Proz. H_2O, 27,336 Proz. SO_3 und 45,091 Proz. ThO_2.

Das Atomgewicht des Thoriums läßt sich aus den folgenden drei Verhältnissen berechnen:

α) Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : [2SO_3 \cdot 9H_2O] = 45{,}091 : 54{,}909$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 232,66.**

Nach der Vakuumreduktion*) wird das obige Verhältnis 45,0963 : 54,9471 und das Atomgewicht **Th = 232,51.**

β) Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 45{,}091 : 27{,}336$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 232,16.**

γ) Die aus den Verhältnissen *α*) und *β*) berechneten Atomgewichtswerte zeigen eine recht mangelhafte Übereinstimmung, denn sie differieren um (232,66—232,16) 0,5, d. i. um eine halbe Einheit. Aber noch ungünstiger fällt das Resultat aus, wenn man annimmt, und dazu sollte man doch berechtigt sein, daß der Wassergehalt des Salzes, des Enneahydrats, genau bestimmt wurde, und wenn man das Atomgewicht aus diesem Wassergehalt berechnet, denn aus dem mittleren Verhältnis $Th(SO_4)_2 : 9H_2O = 72{,}427 : 27{,}573$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 233,75.**

Die kritische Besprechung dieser mangelhaften Übereinstimmungen wird unten in 7. erfolgen.

b) Das Oktohydrat B enthielt 0,187—0,247 Proz. Wasser mehr, als 8 Molekeln entspricht, „was auf Rechnung der Hygroskopizität des Salzes geschrieben werden muß" und deshalb wurden die — unansehnlichen und undurchsichtigen — Kristalle, nach dem Pulverisieren, wie oben entwässert und analysiert, indem nur das Verhältnis zwischen der Thorerde und dem Schwefelsäureanhydrid im wasserfreien Salze ermittelt wurde.

Nilson führte mit dem Salze B vier Versuche aus, bei denen in 1,4467 bis 2,0896 g $Th(SO_4)_2$ 0,5454—0,7879 g SO_3 oder 37,700—37,706 Proz. und 0,9013—1,3017 g ThO_2 oder 62,294—62,300 Proz. gefunden wurde.

Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 62{,}297 : 37{,}703$ ergibt sich das Atomgewicht **Th = 232,61.**

Die Vakuumkorrektion (siehe 7) ergibt **Th = 232,49.**

*) 1 g des Enneahydrats von d = 2,767 in der Luft wiegt im Vakuum 1,000434 g und 1 g Thorerde von d = 10,22 in der Luft wiegt im Vakuum 1,0001174 g. Daraus folgt die Vakuumkorrektion —0,15.

Nilson zeigt ferner, daß die von Cleve erhaltenen zu hohen Werte, rund Th = 234, davon herrühren, daß die Methode der Verbrennung des Oxalats eine zu hohe Zahl liefern muß, und deshalb zu genauen Atomgewichtsbestimmungen ungeeignet ist, während er das aus dem Sulfate erhaltene zu hohe Resultat durch die große Hygroskopizität der Thorerde erklärt.

7. Krüß und Nilson[8]) (1887). In dieser großen Untersuchung wurde das nach dem Nilsonschen Verfahren gereinigte Thoriumsulfat in das Anhydrid übergeführt. Die Verfasser versuchten durch Kristallisieren aus seiner wäßrigen Lösung das Enneahydrat, wie Nilson früher in 6., zu erhalten, aber es gelang ihnen nur das Oktohydrat darzustellen. Da dieses Salz sich in unansehnlichen Kristallen ausschied, welche stets, ganz wie früher, wegen der „Hygroskopizität" des Salzes 0,1 bis 0,2 Proz. Wasser mehr erhielten, so konnte das Atomgewicht nicht aus dem Verhältnis $Th(SO_4) \cdot 8H_2O : ThO_2$ bestimmt werden, sondern es mußte das Verhältnis $Th(SO_4)_2 : ThO_2$ ermittelt werden. Das Thoriumsulfat-Oktohydrat wurde nicht bei einer bestimmten, genau gemessenen Temperatur, sondern „durch vorsichtiges Erhitzen" in das wasserfreie, neutrale Sulfat übergeführt und die durch Glühen desselben gewonnene Thorerde unter den bei 6. angeführten Kautelen gewogen.

Die Verfasser führen neben den von ihnen erhaltenen vier Resultaten noch weitere vier von Nilson 1882 erhaltene und oben in 6. b) angeführte Versuchsergebnisse an. Letztere führen wir hier nicht an. Wir geben nur die vier neuen Resultate wider, da sie die besten, über das Atomgewicht des Thoriums veröffentlichten Werte sind:

$Th(SO_4)_2$	SO_3		ThO_2		Atomgewicht
g	g	Proz.	g	Proz.	Th =
1,1630	0,4385	37,704	0,7245	62,296	232,60
0,8607	0,3245	37,702	0,5362	62,298	232,62
1,5417	0,5812	37,699	0,9605	62,301	232,59
1,4467	0,5738	37,708	0,9479	62,292	232,55
	Mittelwerte:	37,703		62,297	232,607 ± 0,031.

Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 62{,}297 : 37{,}703$ ergibt sich das Atomgewicht des Thoriums **Th = 232,61.**

Die obigen Wägungen in der Luft konnten auf Grund der von den Verfassern erhaltenen Dichtebestimmungen des wasserfreien Sulfats und der Thorerde auf das Vakuum reduziert werden. Die Vakuumkorrektion beträgt —0,12 und so beträgt das auf das Vakuum reduzierte Atomgewicht Th = 232,49 ± 0,03 (Unsicherheit oder mittlerer Fehler) **Th = 232,49.**

Kritik der von Nilson (siehe 7.) sowie von Krüß und Nilson (siehe 8.) erhaltenen Resultate.

Die beiden angeführten Untersuchungen können mit Recht als eine Einheit angesehen werden, da in beiden mit dem gleichen Material nach der gleichen Methode gearbeitet wurde.

Ihre größte Schwäche besteht darin, daß wir keine Garantie dafür besitzen, daß sowohl das Enneahydrat des Thoriumsulfats als auch das Oktohydrat vollständig entwässert waren, denn die Temperatur, bei der die Entwässerung vorgenommen wurde, wird überhaupt nicht angegeben, und man kann annehmen, daß sie überhaupt nicht gemessen wurde. Es wird nur an-

geführt, daß das Salz entwässert wurde „bei einer Temperatur, wobei nur das Kristallwasser entweichen konnte“. Nach den Erfahrungen des Referenten verträgt das Thoriumsulfat eine Temperatur von 450°, bei der es seinen Wassergehalt bis auf Spuren verliert, ohne zersetzt zu werden. Es ist aber ungemein schwer — ja theoretisch sogar unmöglich —, das Sulfat einer verhältnismäßig schwachen Basis, wie es die Thorerde ist, völlig zu entwässern, ohne daß es beim Erhitzen auf 450—500° mit den letzten Spuren Wasser Schwefelsäure zu verlieren beginnt. Dieselben Erfahrungen habe ich schon beim Entwässern des einer stärkeren Basis entsprechenden Cerosulfat-Oktohydrats gemacht[8a]).

Wenn wir zunächst das aus der Analyse des „wasserfreien“ Sulfats in 7. und 8. abgeleitete Atomgewicht des Thoriums, Th = 232,607 (in der Luft) als richtig annehmen und die Zusammensetzung des Sulfat-Enneahydrats berechnen, um die theoretische Zusammensetzung mit dem von Nilson in 7. erhaltenen Resultat zu vergleichen, so ergibt sich das folgende:

	Theorie		Nilson fand	
ThO_2	= 264,607	45,086	45,091	+ 0,005
$2SO_3$	= 160,144	27,287	27,336	+ 0,049
$9H_2O$	= 162,140	27,627	27,573	— 0,054
	586,891	100,000	100,000	

Daraus geht hervor, daß Nilson den Wassergehalt des Salzes um die bei einer Atomgewichtsbestimmung schwer ins Gewicht fallende Quantität von 0,054 Proz. zu gering fand. Wir stehen dann vor den folgenden zwei Alternativen.

a) Das Salz war kein reines Enneahydrat, sondern es enthielt eine geringe Menge des Oktohydrats beigemengt. Wenn wir nun weiter annehmen, was sehr unwahrscheinlich ist, daß das Sulfat völlig entwässert war, so gelangen wir aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3$ zu dem Atomgewichtswert Th = 232,16 oder im Vakuum Th = 232,04, welche Werte mit den aus der Analyse des durch Entwässern des Sulfat-Oktohydrats erhaltenen Anhydrids erhaltenen Werten Th = 232,61 (Luft) oder Th = 232,49 (Vakuum) sehr mangelhaft übereinstimmen, indem sie um volle 0,45 niedriger sind.

Dann entsteht aber die Frage: Warum gab das Enneahydrat ein Sulfatanhydrid mit einem höheren Gehalt an SO_3, d. i. von einer wesentlich anderen prozentischen Zusammensetzung (ThO_2 = 62,257; SO_3 = 37,743), als das Sulfatanhydrid aus dem Oktohydrat (ThO_2 = 62,297; SO_3 = 37,703), da doch die Entwässerung beider Hydrate in genau der gleichen Weise vorgenommen wurde?

b) Oder das Sulfat-Enneahydrat besaß eine normale Zusammensetzung. Dann kann der aus dem Verhältnis $ThO_2 : (2SO_3 \cdot 9H_2O)$ abgeleitete Wert Th = 232,66 (in der Luft oder 232,51 im Vakuum) als normal angesehen werden, da er auch mit dem aus dem entwässerten Oktohydrat erhaltenen Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3$ abgeleiteten Wert Th = 232,61 (in der Luft oder 232,49 im Vakuum) gut übereinstimmt. Dann muß aber in dem aus dem entwässerten Enneahydrat erhaltenen Sulfatanhydrid 0,05 Proz. Wasser zurückgeblieben sein und die obige Nichtübereinstimmung bleibt aufzuklären.

8. Brauner[9]) (1898 und Privatmitteilung). Das Thoriummaterial wurde durch Überführen von Thoriumoxalat in das komplexe Ammoniumthoroxalat $Th(C_2O_4 \cdot NH_4)_4 \cdot 7H_2O$ von den übrigen Erden gereinigt und dann daraus das normale Oxalat $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ dargestellt. Zur Atomgewichts-

bestimmung wurde in dem lufttrocknen Salze zunächst durch Verbrennen und Glühen die Thorerde bestimmt und in anderen Portionen durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung der Prozentgehalt an C_2O_3 ermittelt.

Die in der zitierten Originalarbeit angeführten Atomgewichtswerte schwanken zwischen Th = 232,31—232,50. Die Zahlen wurden auf die damals geltenden fundamentalen Atomgewichte C = 12,01 und N = 14,04 bezogen. (Zur Titerstellung diente reines Ammoniumoxalat.)

Wir geben die Resultate der mit Präparaten von verschiedener Reinigung und Bereitung ausgeführten Bestimmungen wieder. Sie sind mit C = 12,002 und N = 14,01 neuberechnet; die Zahlen drücken die prozentische Zusammensetzung des wasserfrei gedachten Thoriumoxalats aus, in abnehmender Reihe der Atomgewichtswerte:

ThO_2 Proz. =	64,738	64,736	64,732	64,730	64,724	64,723
C_2O_3 Proz. =	35,262	35,264	35,262	35,270	35,276	35,277
Atomgewicht Th =	**232,39**	**232,36**	**232,32**	**232,29**	**232,23**	**232,21.**

Bei der Reinigung nach der angegebenen Methode nimmt das Atomgewicht des Thoriums ab und die Zahlen können zur Berechnung eines Mittelwertes nicht verwendet werden. (Siehe weiter unten in 15.)

9. Urbain[10]) (1900) reinigte seine Thoriumpräparate durch Überführen in das Acetylacetonat $Th[CH(CO \cdot CH_3)_2]_4$ und Umkristallisieren aus Chloroform. Die Verbindung wurde in das Sulfat umgewandelt, dieses aus wäßriger Lösung kristallisieren gelassen, und um aus dem erhaltenen Sulfat-Oktohydrat das wasserfreie Sulfat darzustellen, wurde es durch zehnstündiges Erhitzen im Schwefeldampfbade auf 440° entwässert. Das wasserfreie Sulfat wurde gewogen und durch 40 Minuten langes Erhitzen im Fourquignon-Ofen nahezu zur Weißglut in Thorerde übergeführt.

Zu den Originalzahlen, die nur die Gewichte in g angeben, haben wir den von uns berechneten Prozentgehalt an ThO_2 und SO_3 hinzugefügt.

$Th(SO_4)_2$	SO_3		ThO_2		Atomgewicht
g	g	Proz.	g	Proz.	Th =
1,0925	0,4110	37,620	0,6815	62,380	233,54
0,5926	0,2227	37,580	0,3699	62,420	234,00
1,0230	0,3846	37,595	0,6384	62,405	233,83
	Mittelwerte:	37,598		62,402	233,79 ± 0,17

Aus dem mittleren Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 62,402 : 37,598$ ergibt sich das Atomgewicht des Thoriums **Th = 233,79.**

Auf das Vakuum reduziert ist der Wert und sein mittlerer Fehler Th = 233,67 ± 0,17 **Th = 233,67.**

Beim Versuch, das Atomgewicht aus dem Wassergehalt des Sulfats, d. i. dem Verhältnis $Th(SO_4)_2 : 8H_2O$ zu bestimmen, fand Urbain in dem Oktohydrat 25,645 Proz. Wasser (statt der theoretischen Menge H_2O = 25,335 Proz., ber. für Th = 232,61) und das zu niedrige Atomgewicht Th = 231,15. Dies erklärt Urbain durch eine Beimengung des Enneahydrats.

Bei der Überführung des Sulfat-Oktohydrats in Thorerde, d. i. aus dem Verhältnis $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O : ThO_2$ fand Urbain das Atomgewicht Th = 232,40, also eine ebenfalls zu niedrige Zahl. Führt man aber im letzteren Falle die

Berechnung mit den modernen fundamentalen Atomgewichtswerten (H = 1,00775 und S = 32,072) aus, so erhält man ein ganz anderes Resultat.

Urbain fand in einem Versuch in 1,0579 g des Sulfat-Oktohydrats 0,4921 g oder 46,517 Proz. ThO_2 und der Verlust $2SO_3 + 8H_2O$ betrug 53,483 Proz. — Aus dem Verhältnis $ThO_2 : [2SO_3 + 8H_2O] = 46,517 : 53,483$ berechnet sich das Atomgewicht **Th = 232,64,** also eine Zahl, welche mit den beiden Resultaten von Nilson und Krüß Th = 232,66 und 232,61 zusammenfällt. Nehmen wir die letzte Zahl (in der Luft) als richtig an, so wird die Zusammensetzung des Sulfat-Oktohydrats:

	Theorie		Urbain fand	
ThO_2	= 264,607	46,514	46,517	— 0,003
$2SO_3$	= 160,144	28,151	27,838	— 0,313
$8H_2O$	= 144,124	25,335	25,645	+ 0,310
	568,875	100,000	100,000	

Da Urbain die Menge der am genauesten zu bestimmenden Thorerde ganz genau dem Nilson-Krüßschen Atomgewicht entsprechend fand, so sind wir geneigt anzunehmen, daß er bei der Bestimmung der übrigen Bestandteile einen Fehler beging, indem er zuviel, + 0,31, H_2O und demnach zu wenig, — 0,31, SO_3 fand. Dies ließe sich dadurch erklären, daß er das Sulfat in einer gegen die äußere Luft offenen, in der Abhandlung abgebildeten Vorrichtung erhitzte, bei welcher die Feuchtigkeit der Heizgase zu dem Sulfat gelangte und das Sulfat „hydrolytisch" zersetzte, wobei die angeführte Menge Schwefelsäure daraus wegging. Dadurch würde sich erklären, warum Urbain für das Atomgewicht des Thoriums zu hohe Werte fand, und auch, warum die Übereinstimmung der von ihm erhaltenen Werte keine besonders gute ist.

10. Brauner[11]) (1901). Käufliche, sogenannte reine Thoriumpräparate wurden durch Überführung in das Ammoniumthoroxalat $Th(C_2O_4 \cdot NH_4)_4 \cdot 7H_2O$ gereinigt. Um die Einheitlichkeit des erhaltenen Thoriums zu prüfen, wurde die wäßrige Lösung des genannten komplexen Salzes der Hydrolyse unterworfen, wobei sich der positivere Teil der in der Lösung enthaltenen Oxalate als feste Phase ausschied. Das in Lösung befindliche komplexe Salz wurde in derselben Weise weiter fraktioniert und so gelangte man zu dem negativeren Teil.

Die positive Fraktion wurde $Th\alpha$ genannt. Bei der Bestimmung des Atomgewichts des darin enthaltenen Thoriums wurde die Zahl $Th\alpha = 233,5$ (nach der Oxalatmethode) und $Th\alpha = 233,3—233,7$ (nach der Sulfatmethode) erhalten.

Die negativen Fraktionen wurden Th_β genannt. Sie zeigten zunächst das Atomgewicht $Th_\beta = 232,5$ und bei der weiteren Reinigung sank dieses auf $Th_\beta = 232,0—231,9$.

Es wird gezeigt, daß infolge der leichten Hydrolysierbarkeit der Lösungen des Sulfats leicht basische Salze gebildet werden, deren Analyse für das Atomgewicht zu hohe Werte ergibt.

Weitere Fraktionierung der negativen Anteile führt zu Produkten, die ein Atomgewicht von ungefähr $Th_\beta = 220$ besitzen. Dieser Abnahme des Atomgewichts entspricht eine Abnahme des spezifischen Gewichts der Erde von demjenigen der normalen Thorerde = 10,2 auf 9,6.

Der Verfasser weist auf diese ihm jahrelang bekannte Komplexität seines Thoriums hin, hütet sich aber, von der Entdeckung eines neuen Elements zu

reden. Er erwartet eine Aufklärung von der spektralanalytischen Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

11. Baskerville[12]) (1901). Der Inhalt dieser Mitteilung wurde bekanntlich seinerzeit in alle Weltteile auf telegraphischem Wege verkündet. Der Verfasser hat die gewöhnliche Thorerde in Erden zerlegt, deren spezifisches Gewicht von 8,47 bis 11,26 schwankt, und beim definitiven oder realen Thorium 9,188 bis 9,253 beträgt.

Das Atomgewicht des wirklichen Thoriums wurde durch Analyse des Tetrachlorids, d. i. Bestimmung des ThO_2 und des Chlors ermittelt. In drei Versuchen wurde das Atomgewicht Th = 223,1—223,3 erhalten. Das Element, welches im gewöhnlichen Thorium das Atomgewicht erhöht, besitzt ein zwischen 260—280 liegendes Atomgewicht und wird von Baskerville „Carolinium" genannt.

12. Baskerville[13]) (1904) publiziert die unter 11. angeführte Untersuchung in extenso. Was der Verfasser über Radioaktivität der verschiedenen Thoriumfraktionen anführt, gehört nicht hierher. Baskerville ging von einem „reinen" Thoriumoxyd aus, dessen spezifisches Gewicht 10,5 betrug. Das Atomgewicht des Elements betrug 232,5—232,6. Die Erde wurde mit Zuckerkohle gemischt und durch Erhitzen in einer Quarzröhre im Chlorstrome in das Chlorid umgewandelt. Das flüchtige Chlorid wurde von dem nichtflüchtigen Rückstande durch Sublimation getrennt.

a) „Carolinium". Der nichtflüchtige Rückstand gab ein in konzentrierter Salzsäure lösliches Oxyd, welches in das Chlorid übergeführt und aus Salzsäure umkristallisiert wurde. Das Atomgewicht wurde durch Überführen der Erde in das Sulfat bestimmt. Das Element wird als vierwertig angenommen. Wir geben die Originalwerte mit der ganz illusorischen, auf keiner analytischen Wage zu bestimmenden sechsten Dezimalstelle wieder, ohne sie umzurechnen.

Oxyd g	Sulfat g	Äquivalent	Atomgewicht
1,559290	2,434914	63,875	**255,5**
0,524254	0,819365	63,975	**255,9**
0,549331	0,854810	63,900	**255,6.**

Das spezifische Gewicht der Erde war 11,26.

b) „Berzelium". Das flüchtige Chlorid wurde in das Oxyd übergeführt und letzteres zur Synthese des Sulfats verwendet.

Oxyd g	Sulfat g	Äquivalent	Atomgewicht
0,306778	0,505705	53,375	**213,5**
0,320618	0,530890	53,000	**212,0**
0,794692	1,309245	53,175	**212,7.**

Das spezifische Gewicht der Erde betrug 8,44—8,51.

c) Wirkliches Thorium wurde durch Befreien vom „Carolinium" und „Berzelium" als Oxyd erhalten.

Oxyd g	Sulfat g	Äquivalent	Atomgewicht
0,425456	0,694934	55,15	**220,6**
0,740052	1,210405	55,025	**220,1.**

Das spezifische Gewicht dieses Oxyds wird nicht angeführt. (Oben in 11. wird d = 9,19—9,25 angegeben.)

Es ist noch zu bemerken, daß die Bogenspektra der angeführten drei Bestandteile des Thoriums nicht die geringste Verschiedenheit untereinander aufweisen.

13. R. J. Meyer und Gumperz[14]) (1905). Die Verfasser haben die Angaben von Baskerville (siehe 12.) einer experimentellen Prüfung unterzogen. Nach Baskerville läßt sich das Thoriumchlorid in drei verschieden flüchtige Anteile trennen, von denen der am leichtesten flüchtige das Chlorid des „Berzeliums", der von mittlerer Flüchtigkeit das Chlorid des wirklichen oder „neuen Thoriums" und der am schwersten flüchtige das Chlorid des „Caroliniums" vorstellt.

Baskerville gab ferner an, daß sich das Thorium mit technischen Schwierigkeiten auch durch fraktioniertes Fällen mit Phenylhydrazin spalten läßt, aber auf die Prüfung dieser Methode gingen die Verfasser nicht ein. Dagegen versuchten sie zunächst das Thorium durch fraktioniertes Fällen des Nitrats mit Kaliumchromat partiell zu spalten, wobei es gleichzeitig von den in kleinen Mengen anwesenden seltenen Erden befreit wurde.

Zur Bestimmung des Atomgewichts bedienten sich die Verfasser nicht der von Baskerville angewandten, aber von ihm nicht näher beschriebenen Methode der Synthese des Sulfats aus dem Oxyd, sondern sie gingen, wie Krüß und Nilson (siehe 7.), vom kristallisierten wasserhaltigen Sulfat aus, welches sie bei 400° entwässerten und durch starkes Glühen in das Oxyd umwandelten.

Die Verfasser heben ausdrücklich hervor, daß es sich in ihren Versuchen nicht um Atomgewichtsbestimmungen im strengen Sinne handelte, und sie geben die Atomgewichtswerte nur mit einer Dezimale an. Ihren Berechnungen ist höchstwahrscheinlich das bisherige internationale Atomgewicht des Schwefels, S = 32,06, zugrunde gelegt worden. Wir haben die Zahlen nicht mit dem modernen Atomgewicht des Schwefels, S = 32,072 (Richards und Grinell Jones, 1897) umgerechnet, da es das Atomgewicht des Thoriums nur um 0,039 höher werden läßt und deshalb die von den Verfassern angeführte erste Dezimale wohl nur in einigen Fällen beeinflussen würde.

Die erste Versuchsreihe wurde mit dem durch Kaliumchromat fraktionierten Material ausgeführt. Die Mengen des in den ersten sechs Versuchen eingewogenen Sulfatanhydrids betrugen 0,4296—1,0344 g und die der erhaltenen Thorerde 0,2676—0,6442 g. Für das Atomgewicht wurden aus der I. Fraktion die Werte Th = 232,4 und 232,5, aus der II. Fraktion Th = 232,3 und 232,2, aus der III. Fraktion Th = 232,3 und 232,5 erhalten.

Die fraktionierte Sublimation im Chlorstrome wurde nicht wie bei Baskerville durch Erhitzen des mit Zuckerkohle gemengten Oxyds im Chlorstrome ausgeführt, sondern das Verfahren wurde in der Weise modifiziert, daß die Thorerde in einem Gemisch von Chlorgas und Schwefelchlorürdämpfen in das Chlorid umgewandelt und letzteres bei Temperaturen zwischen 800° bis 1300° in drei verschieden flüchtige Anteile zerlegt wurde. Die erhaltenen Chloridfraktionen I, II und III wurden dann in das Sulfat übergeführt und dieses wurde wie oben zur Atomgewichtsbestimmung verwendet.

Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

Fraktion I (Berzelium).

$Th(SO_4)_2$ g	ThO_2 g	Atomgewicht
0,9199	0,5730	232,5
0,7647	0,4764	232,6.

Berzelium mit dem Atomgewicht Bz = 212 wurde nicht gefunden.

Fraktion II (Neues Thorium).

$Th(SO_4)_2$ g	ThO_2 g	Atomgewicht
1,0650	0,6635	232,4
0,7758	0,4834	232,7.

Das Atomgewicht stimmt nicht mit der für das neue Thorium zu erwartenden Zahl 220.

Fraktion III Rückstand im Schiffchen (Carolinium).

$Th(SO_4)_2$ g	ThO_2 g	Atomgewicht
0,8824	0,5496	232,4
0,5545	0,3454	232,4.

Das Oxyd besaß nicht die graurötliche Farbe des Baskervilleschen Caroliniumoxyds, und das Atomgewicht des Caroliniums 256 wurde in dieser Fraktion nicht beobachtet, sondern es lag hier, wie in den beiden vorigen Fällen, das unveränderte alte Thorium vor.

Die Angabe von Baskerville, daß sich das gewöhnliche Thorium in drei Elemente dadurch zerlegen läßt, daß ihre Chloride auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit voneinander getrennt werden, wurde von Meyer und Gumperz nicht bestätigt, und die Verfasser drücken die Ansicht aus, daß man die etwas abweichende Versuchsanordnung, die sie gewählt haben, hierfür nicht verantwortlich machen könne.

Interessant sind noch die Ergebnisse der an die vorige Arbeit sich anschließenden Untersuchung von Eberhard[15]). Der Verfasser hat, neben vielen Thoriumpräparaten verschiedener Herkunft, die von Meyer und Gumperz erhaltenen drei Fraktionen auf ihr Bogenspektrum mittels des Potsdamer Spektrographen untersucht, fand aber keinerlei Anzeichen dafür, daß eine Trennung des Thoriums in mehrere Komponenten stattgefunden oder auch nur begonnen habe und hebt hervor, daß wenigstens auf Grund der spektroskopischen Untersuchung nichts für die Annahme einer Zerlegung des Thoriums spricht.

Die von Meyer und Gumperz ausgeführten zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $ThO_2 : 2SO_3$ ergaben mit $S = 32,072$ umgerechnet, aber ohne Vakuumkorrektion, als Mittelwert das Atomgewicht **Th = 232,47.**

14. Baskerville[16]) (1905) versucht seinen ursprünglichen Standpunkt dadurch zu retten, daß er darauf hinweist, daß R. J. Meyer und Gumperz nicht streng nach dem von ihm angewandten Verfahren gearbeitet haben, sondern sich die oben angeführte Abänderung erlaubten, und verlangt, daß man derartige Versuche nach den ursprünglichen Angaben wiederholen soll. Seit dieser Zeit hat Baskerville, soweit mir bekannt, keine weiteren experimentellen Resultate über dieses heikle Thema veröffentlicht.

15. Brauner (1896—1908; Privatmitteilung). Im Jahre 1896 habe ich mir vorgenommen, die folgende Frage einer eingehenden experimentellen Untersuchung zu unterwerfen. Bunsen[17]) (1875) benutzte die von Bahr[18]) (1864) beobachtete leichte Löslichkeit des Thorium-(„Wasium-")Oxalats in Ammoniumoxalat zur Darstellung reiner Thoriumpräparate für seine klassischen spektralanalytischen Untersuchungen (der Funkenspektra). Er fand, daß bei der hydrolytischen Zersetzung der wäßrigen Auflösung von rohem Thoriumoxalat in Ammoniumoxalat die stärker basischen, positiveren, drei-

wertigen seltenen Erden als unlösliche Oxalate, neben Thoriumoxalat ausgeschieden werden, während das meiste Thorium als unzersetztes Salz in Lösung bleibt. Durch sukzessive Überführung des löslichen, negativeren Anteils in das Oxyd, in das Sulfat, in das Oxalat, in das Doppeloxalat und Hydrolyse desselben, welcher Prozeß vielemal wiederholt werden mußte, erhielt Bunsen ein von den dreiwertigen Erden freies Thorium. Ich nahm mir vor zu untersuchen, welche Eigenschaften und welches Atomgewicht die Thoriumpräparate ergeben, die man erhält, wenn man das Bunsensche Reinigungsverfahren auf die äußerste Grenze treibt. Ich fand[19]) 1898, daß die Reaktion auf der Bildung des komplexen Ammoniumthoroxalats $Th(C_2O_4NH_4)_4 \cdot 7H_2O$ beruht, studierte die hydrolytischen Zersetzungsprodukte des Salzes sowie die dabei obwaltenden Gleichgewichtszustände und wendete die dabei erhaltenen quantitativen Resultate zur intensiven Ausübung des Reinigungsverfahrens an. Da damals größere Mengen von Thoriumpräparaten käuflich nicht zu beziehen waren, mußte ich anfangs von den damals für Beleuchtungszwecke vor kurzem eingeführten Glühstrümpfen aus Thorerde verschiedener Herkunft ausgehen, und erst später nahm ich größere, Kilogramme betragende Mengen von käuflichen „chemisch reinen“ Thoriumpräparaten in Arbeit. Das gewöhnliche Thoriumoxalat wurde in der berechneten kleinsten Menge Ammoniumoxalat und Wasser gelöst, die Lösung stark verdünnt und gekocht.

A. Die auf diese Weise ausgeschiedenen positiveren Anteile wurden der Kürze halber als Thα bezeichnet. Sie wurden durch partielle Oxydation mit Salpetersäure bei 100°, sowie durch wiederholte Fällung mit Natriumthiosulfat von den in kleinen Mengen vorhandenen dreiwertigen Erden befreit und in das reine Oxalat übergeführt. Die Atomgewichtsbestimmung geschah entweder durch Analyse des Oxalats oder des Sulfats. Ich gebe hier die Resultate der mit den verschiedenen Fraktionen ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen wieder.

a) Analysen des Sulfats:

$Th(SO_4)_2$ g	ThO_2 g	SO_3 für 100 ThO_2	Atomgewicht R
1,7165	1,0699	60,436	232,98
0,94702	0,59075	60,308	233,54.

b) Analysen des Oxalats:

C_2O_3 für 100 ThO_2	Atomgewicht R^{IV}
54,323	233,09
54,297	233,22
54,270	233,36.

Diese Fraktionen enthalten offenbar nicht das reinste Thorium, sondern im Gegenteil, das am wenigsten reine. Würde die Beimischung aus Oxalaten der dreiwertigen seltenen Erden bestehen, so hätte ich ein kleineres Atomgewicht als 232,5 finden müssen. Übrigens muß ausdrücklich bemerkt werden, daß die in diesem Thoriumoxalate eventuell ursprünglich anwesenden Oxalate der Ceriterden durch partielle Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entfernt wurden (s. oben).

Da die obigen in b) erhaltenen zu hohen Werte für das Atomgewicht möglicherweise dadurch bedingt sein konnten, daß dem normalen Thorium-

oxalat etwas basisches Oxalat beigemengt war, so trachtete ich die Bildung des letzteren zu verhindern, indem ich die Thoriumlösung nicht durch Oxalsäure fällte, sondern umgekehrt, die Thoriumnitratlösung zu einer heißen, überschüssigen Oxalsäurelösung hinzufügte. Das Resultat der fünf einzelnen Bestimmungen, bei denen die C_2O_3-Bestimmung nach meiner Methode mit gewogenen Mengen von festem Permanganat durchgeführt wurde, läßt sich kurz wie folgt wiedergeben:

C_2O_3 für 100 ThO_2	Atomgewicht R^{IV}
53,684	236,25
53,669	236,33
53,727	236,04.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß unerwarteterweise dem normalen Oxalat eine bedeutende Menge basisches Oxalat beigemengt sein mußte und daß bei diesen Thα-Fraktionen die Neigung zur Bildung basischer Salze stark ausgesprochen ist, was bei den übrigen Thoriumfraktionen nicht der Fall ist. Die Farbe dieser Thorerde war nie rein weiß, sondern besaß einen bräunlichen Stich.

Die weitere Fraktionierung dieser positivsten Anteile wurde in der Weise vorzunehmen versucht, daß das Sulfat in verschiedene Anteile zerlegt wurde. Der Thiosulfatniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Das Nitrat löste sich in Wasser mit goldgelber Farbe auf, aber nach einiger Zeit hatte sich eine geringe Menge eines kristallinischen basischen Nitrats abgeschieden, dessen Natur leider nicht identifiziert werden konnte. Nach der Überführung der Nitratlösung in das Hydroxyd und in das Oxalat wurde letzteres verglüht und die Thorerde durch Behandeln mit destillierter Schwefelsäure und Wasser in das Sulfat übergeführt. Das von überschüssiger Schwefelsäure unterhalb der Rotglut befreite Sulfat wurde in Eiswasser eingetragen. Es löste sich in vier Teilen Wasser vollständig auf. Beim Erwärmen der klaren Lösung auf gewöhnliche Temperatur schied sich das Sulfathydrat nach 6—8 Stunden aus. Wurde nun das ausgeschiedene Sulfat von neuem entwässert und in Eiswasser eingetragen, so verwandelte sich das Salz bereits zum Teil in ein festes, unlösliches Hydrat und der Rest kristallisierte bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden aus. Wurde nun das ausgeschiedene Hydrat zum drittenmal entwässert und in Eiswasser eingetragen, so verwandelte es sich vollständig in festes Hydrat, ohne sich überhaupt in Wasser zu lösen. Dieses Salz wurde abfiltriert und ein Teil zur Atomgewichtsbestimmung verwendet.

Nach dem Entwässern bei 360° (6 Stunden) und 440° (2 Stunden) wog das Anhydrid 1,70945 g und beim Glühen wurde 1,0796 g ThO_2 erhalten. Aus dem Verhältnis $RO_2 : 2SO_3 = 1{,}0796 : 0{,}62985 = 100 : 58{,}341$ ergibt sich das scheinbare Atomgewicht $Th = 242{,}50$.

Hier liegt offenbar ein basisches Produkt vor und die Bestandteile der Thα-Fraktionen zeigen überhaupt eine größere Neigung zur Bildung basischer Salze, als gewöhnliche Thoriumverbindungen.

Herr Eberhard-Potsdam hat das Bogenspektrum dieser Thα-Fraktionen untersucht und findet darin keine dem „normalen" Thorium nicht angehörenden Linien.

B. Bei der Hydrolyse der ursprünglichen Lösung des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat wurden negativere Anteile erhalten, die aus einer Lösung von Ammoniumthoroxalat bestanden, welches sich mit dem einen, dem löslichen Produkt der Hydrolyse, dem Ammoniumoxalat, im Gleichgewicht befand. Aus ihnen wurde das Thoriumoxalat durch Säuren gefällt. Mit seiner Lösung in der geringsten Menge Wasser und Ammoniumoxalat wurde der obige Prozeß der Hydrolyse usw. mehreremal wiederholt, so daß auf diese Weise die negativsten Anteile erhalten wurden, die ich der Kürze halber mit Thβ bezeichne. Diese Fraktionen wurden durch Fraktionieren des Sulfats weiter gespalten, denn es wurde beobachtet, daß Fraktionen mit kleinerem Atomgewicht als das Thorium in den löslicheren Anteilen, den sauren Mutterlaugen, bleiben. Mit Rücksicht auf die bei der direkten Fraktionierung des Sulfats erhaltenen ungünstigen Resultate wurde der größte Teil des Thoriumsulfats dadurch ausgefällt, daß das Thorium in das normale Nitrat übergeführt und seine gekühlte wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde. Aus dem Filtrat wurde das leichter lösliche Sulfat erhalten und dieses in der Weise fraktioniert, daß durch partielles Ausscheiden des festen Salzes die sich zuletzt ausscheidenden, also die löslichsten Fraktionen, isoliert wurden.

Im Laufe der Jahre wurden auf diese Weise verschiedene Sulfate aufgefunden, die bei der Analyse im wasserfreien Zustande ein kleineres Atomgewicht als das normale Thorium ergaben.

Ich führe in der folgenden, nach abnehmender Größe geordneten Übersicht der Resultate neben dem H-Äquivalent das Atomgewicht sowohl des vierwertig, als auch das des dreiwertig gedachten Elements an:

	$R(SO_4)_2$ g	RO_2 g	SO_3 g	SO_3 für 100 RO_2	Äquivalent R^I	Atomgewicht R^{III}	Atomgewicht R^{IV}
1.	0,65209	0,40599	0,24610	60,617	58,05	174,15	232,19
2.	1,55160	0,96583	0,58577	60,649	58,01	174,03	232,05
3.	2,29662	1,42937	0,86725	60,674	57,99	173,97	231,94
4.	0,68569	0,42472	0,26097	61,445	57,16	171,48	228,63
5.	1,10643	0,68502	0,42141	61,518	57,08	171,24	228,32
6.	0,64025	0,41435	0,2590	62,508	55,90	167,70	223,61
7.	0,93171	0,57244	0,35927	62,761	55,79	167,37	223,16
8.	0,73665	0,45252	0,28413	62,788	55,76	167,28	223,05.

Die erste Erklärung dieser Anomalie suchte ich darin, daß hier vielleicht ein noch zum Teil saures Sulfat vorliegt, d. i. daß dem normalen Sulfat etwas von dem von Brauner und Picek[20]) beschriebenen halbsauren Sulfat oder der Thoriumschwefelsäure $SO_4Th^{IV}(SO_4H)_2$ beigemengt ist, von dem sie fanden, daß es bei 280° noch zu etwa 30 Proz. unzersetzt bleibt. Um ein solches saures Sulfat zu zerstören, wurde das Sulfat auf die höchste zulässige Temperatur von 440 bis 450° längere Zeit erhitzt. Das Sulfat 7 wurde mit Alkohol verrieben, und dann 15 Stunden auf 450° erhitzt, zum Schluß in den Dämpfen von Ammoniumcarbonat, das Salz 6 wurde 8 Stunden auf 360° und 7 Stunden auf 440° erhitzt, das Sulfat 5 30 Stunden auf 450° und das Sulfat 4 während 7 Tagen auf 440° und einen Tag auf nahezu 500°. Infolge der Hydrolyse des nor-

malen Thoriumsulfats ist die Reaktion seiner wäßrigen Lösung sauer, und diese kann daher auf die Anwesenheit des sauren Sulfats durch Titrieren leider nicht geprüft werden*). Übrigens spricht gegen eine solche Annahme der Umstand, daß das normale Oxalat, dargestellt aus ceriterdenfreiem Material, ganz analoge Resultate ergab.

		Atomgewicht	
		R^{III}	R^{IV}
Verhältnis $ThO_2 : 2C_2O_3$ =	100:54,571	173,91	231,89
	100:56,406	168,24	224,30
	100:56,446	167,49	223,31.

Ich versuchte diese Resultate dadurch zu erklären, daß diesen wenigen Thoriumfraktionen eine farblose dreiwertige seltene Erde, die dem alten Ytterbium nahe stehen kann, oder mehrere solcher Erden beigemengt sein könnten, und wurde in dieser Annahme dadurch bestärkt, daß ich das spezifische Gewicht der Thorerde vom Versuch Nr. 7 zu $d\,20/4^0 = 9,690$ fand, während nach Nilson die Dichte der reinen Thorerde $d = 10,22$ beträgt.

Es seien noch einige von den mit „normalem" Thoriumsulfat ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen angeführt:

$Th(SO_4)_2$ g	ThO_2 g	SO_3 g	SO_3 für 100 ThO_2	Atomgewicht Th =
1,93405	1,2044	0,72965	60,582	**232,34**
1,14252	0,71152	0,4310	60,575	**232,37**
1,89330	1,17925	0,71405	60,551	**232,48**
1,96495	1,22395	0,7410	60,542	**232,52.**

Eine Analyse des Sulfat-Enneahydrats, ausgeführt wie bei Nilson in 6., ergab das folgende Resultat: 1,87199 g $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ hinterließen beim starken Glühen 0,84359 g ThO_2 (Verlust = 1,02840 g). Aus dem Verhältnis $ThO_2 : [2SO_3 \cdot 9H_2O] = 100 : 121,908$ ergibt sich das Atomgewicht

Th = 232,36.

Mit Rücksicht auf die Resultate der Untersuchung von Baskerville in 12. ergibt sich aus meinen oben angeführten Versuchen das folgende:

1. Bei langjähriger Fraktionierung von käuflichen „reinen" Thoriumpräparaten fand ich keine Spur eines „Caroliniums" mit dem Atomgewicht $R^{IV} = 255,5—255,9$. Unter näher beschriebenen Umständen erhaltene basische Sulfate können bis zu einem unrichtigen Atomgewicht von $R^{IV} = 280,7$ führen.

2. Ebensowenig fand ich in meinen Versuchen eine Spur eines „Berzeliums" mit dem Atomgewicht $R^{IV} = 212,0—213,5$. Als ich mit meinen Präparaten genau nach Baskerville die Synthese des Thoriumsulfats durch Auflösen der Thorerde in Schwefelsäure und Vertreiben der Schwefelsäure

---

*) Infolge dieser Hydrolyse erhält man durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol kein normales, sondern ein basisches Sulfat, dessen Analyse ein abnorm hohes Atomgewicht ergibt. 0,31215 g wasserfreies Salz ergaben 0,86775 g ThO_2. Aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 100 : 51,213$ würde sich das scheinbare Atomgewicht Th = 280,7 ergeben.

beim Erhitzen auf 360° ausführte, erhielt ich aus 0,41435 g ThO_2 0,68695 g Sulfat, welches aber unzweifelhaft noch saures Sulfat erhielt. Aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3 = 100 : 65{,}790$ ergibt sich für das Atomgewicht der unrichtige Wert $R^{IV} = 211{,}42$, eine dem Atomgewicht des „Berzeliums" sehr nahestehende Zahl.

3. Das normale, alte Thorium besitzt nicht das von Baskerville angegebene Atomgewicht Th = 220,1—220,6, sondern einen Wert, der der Nilson-Krüßschen Zahl Th = 232,5 jedenfalls sehr nahe liegt. Aus mehreren Kilogrammen von Thoriumpräparaten erhielt ich ganz unbedeutende Mengen von Fraktionen, welche bei der Analyse des Sulfats oder Oxalats den scheinbaren Wert $R^{IV} = 228—223$ ergaben. Entweder lagen hier Beimengungen dreiwertiger seltener Erden mit $R^{III} = 168—172$ vor, für welche Annahme die zu 9,69 gefundene Dichte dieser Fraktionen spricht, oder die stets aus einer saueren Mutterlauge auskristallisierten Sulfate waren noch nicht frei von saurem Sulfat, dessen vollständige Zerstörung demnach selbst durch tagelanges Erhitzen auf 450—500° nicht gelang. Für die letztere Annahme spricht besonders der Umstand, daß Herr Eberhard im Bogenspektrum der von ihm untersuchten Proben dieser meiner Fraktionen keine dem „normalen" Thorium nicht angehörige Linien finden konnte, selbst nicht nachdem durch das Wyrouboff-Verneuilsche Verfahren aus denselben das Thorium entfernt worden war.

Da das alte, oder das vom „Carolinium" und „Berzelium" freie (neue) Thorium aus einem Element $R^{IV} = 220$ nicht besteht, so ist die Annahme sehr wahrscheinlich, daß Baskerville bei der Synthese des Sulfats aus dem Oxyd ein teilweise saures Sulfat erhielt, welches zu diesem unrichtigen Atomgewicht führte, denn, wenn man, wie oben gezeigt wurde, bei der Synthese des Sulfats aus dem Oxyd ein saures Sulfat erhält, welches zu dem scheinbaren Atomgewicht $R^{IV} = 211{,}4$ führt, so ist es augenscheinlich, daß man in noch günstigerem Falle, d. i. beim etwas vollständigeren Zerstören des sauren Sulfats das Atomgewicht $R^{IV} = 220$ erhalten wird.

Da der spektralanalytische Nachweis erbracht wurde, daß die von mir erhaltenen Thα- und Thβ-Fraktionen mit dem „normalen", reinen Thorium identisch sind, so folgt aus meiner obigen Untersuchung streng wissenschaftlich der Schluß:

Die Beobachtung, daß die Thα-Fraktionen eine Neigung zur Bildung basischer Salze, dagegen die Thβ-Fraktionen eine Neigung zur Bildung saurer Salze zeigen, beruht nur auf einem Zufall.

Das vierwertige Thorium, Th = 232,5, ist ein einheitlicher Körper, der keine Beimengung eines anderen vierwertigen Elements enthält, wenn man von den radioaktiven Umwandlungsprodukten absieht.

Der obigen, nur kurz skizzierten Untersuchung habe ich viele Jahre gewidmet. Als aber die von Baskerville erhaltenen sensationellen Resultate bekannt wurden, die er mit ungeheuren Mengen von Material fortzusetzen versprach, verlor ich jede Lust zur Fortsetzung meiner eigenen Versuche. Jetzt soll wenigstens die Frage, betreffend das richtige Atomgewicht des Thoriums, experimentell weitergeprüft werden.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Th =
Berzelius	1829	ThO_2 : $2BaSO_4$ (im $Th(SO_4)_2$)	240,1
		dasselbe	236,0
		ThO_2 : $2BaSO_4$ (im K-Doppelsalz)	240,7
		ThO_2 : $2K_2SO_4$ „	236,9
Chydenius	1861	ThO_2 : $2SO_3$	237,3
		$K_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$: ThO_2	236,1
		$Th(C_2H_3O_2)_4$: ThO_2	237,3
		$Th(CHO_2)_4$: ThO_2	241,2
		$Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$: ThO_2	231,4
Delafontaine	1863	$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$: ThO_2	232,35
		$Th(SO_4)_2 \cdot 4^1/_2 H_2O$: ThO_2	234,7
		[Das Salz wird als Tetrahydrat angenommen	224,8]
Hermann	1864	$Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$: ThO_2	228,5
		ThO_2 : $2SO_3$	231,7
Cleve	1874	ThO_2 : $2SO_3$	234,03
		ThO_2 : $2CO_2$	233,97
Nilson	1882	$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$: ThO_2 (in der Luft)	232,66
		(im Vakuum)	232,51 *
		ThO_2 : $2SO_3$	232,16
		$Th(SO_4)_2$: $9H_2O$	233,75
		ThO_2 : $2SO_3$ (in der Luft)	232,61
Krüß und Nilson	1887	ThO_2 : $2SO_3$ (in der Luft)	232,61
		(im Vakuum)	232,49 **
Brauner	1898	ThO_2 : $2C_2O_3$	232,39—232,21
Urbain	1900	ThO_2 : $2SO_3$ (in der Luft)	233,79
		$Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$: ThO_2	232,64
Meyer und Gumperz	1905	ThO_2 : $2SO_3$ 232,2—232,7, Mittel:	232,47
Brauner	1896—1908	ThO_2 : $2SO_3$	232,34—232,52
		$[Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O]$: ThO_2.	232,36.
		Abnorme Zahlen:	
Baskerville	1904	„Carolinium" RO_2 : $R(SO_4)_2$	255,5—255,9
		„Berzelium" „	212,0—212,7
		„Thorium" „	220,1—220,6
Brauner	1896—1908	Beimischungen des Thoriums (?)	223,1—233,5.

Schlußfolgerungen.

Aus den übereinstimmenden Untersuchungen von Nilson sowie von Krüß und Nilson geht als das Atomgewicht des Thoriums die Zahl Th = 232,61 (Luft) oder 232,49 (Vakuum) hervor. Obwohl diese Untersuchung in vielen Punkten mit großer Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist doch der Hauptpunkt unklar geblieben: bei welcher Temperatur das Salz entwässert und ob dabei das Wasser vollständig ausgetrieben wurde oder nicht, oder ob bei der völligen Entwässerung des Sulfats nicht auch Spuren von Schwefelsäure weggingen. Es muß auch

der Einfluß der beim Erkalten der Thorerde auf ihrer Oberfläche sich kondensierenden Luft, was von Biltz und auch von mir beobachtet wurde, und die dadurch veranlaßte Gewichtszunahme der Thorerde während ihrer Wägung eingehend untersucht werden. Im schroffen Gegensatz zu den Resultaten von Nilson und Krüß stehen die Angaben von Urbain, der das Sulfathydrat durch anhaltendes Erhitzen auf 440° entwässerte und bei seiner Umwandlung durch starkes Glühen in Thorerde, genau wie dies von Nilson und Krüß ausgeführt wurde, die Zahl Th = 233,79 (Luft) oder 233,67 (Vakuum) erhielt. Aus unserer eingehenden Kritik der von Urbain erhaltenen Resultate (siehe 9.) scheint hervorzugehen, daß Urbain bei seinen Bestimmungen Fehler beging und daß den Resultaten von Nilson und Krüß** unter allen Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums der Vorzug gegeben werden muß. Die von Meyer und Gumperz erhaltenen, nicht ganz genau untereinander übereinstimmenden, auf eine genaue Atomgewichtsbestimmung übrigens nicht zielenden Resultate bestätigen im ganzen die Nilson-Krüßsche Zahl.

Bei meinen Versuchen, die noch weiter fortgesetzt werden, um auch die oben aufgestellten Fragen genau zu prüfen, erhielt ich nur mit den Fraktionen, die am wenigsten rein waren, das Atomgewicht Th = 233—233,5. Die reinsten Thoriumfraktionen ergaben bis jetzt durchweg etwas geringere Werte als Th = 232,5 und es muß untersucht werden, ob bei dem anhaltenden Erhitzen zur Weißglut, welches zum Austreiben der letzten Spuren von Schwefelsäure aus der Thorerde notwendig erscheint, die letztere nicht zum Teil verflüchtigt wird, da das Thorium flüchtige Verbindungen liefert, während die analogen Verbindungen der seltenen Erden viel schwieriger flüchtig sind. Es sollte auch der Frage Aufmerksamkeit gewidmet werden, ob das radioaktive Thorium bei den Atomgewichtsbestimmungen sich nicht als ein instabiles System erweist.

Als Atomgewicht des Thoriums nehmen wir die Zahl von Nilson und Krüß:

Th = 232,49 (II)

an, mit einer Unsicherheit, die einige, eventuell mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle betragen kann.

Die Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft nahm anfangs, 1899, Th = 232 an. Seit 1900 wird von ihr und von der Internationalen Kommission die Zahl Th = 232,5 angenommen. In der neuesten Tabelle für 1909 wird das Atomgewicht Th = 232,42 angenommen. Aus welchem Grunde?

Literatur.

1) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., 1224, 1845.
2) Delafontaine, Arch. Sc. Phys. Nat. (2) **18**, 343, 1863.
3) Berzelius, Öfvers. Akad. Förh. 1829; Pogg. Ann. **16**, 398, 1829, ferner l. c. sub 1).
4) Chydenius, Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Helsingfors 1861. Im Auszuge Pogg. Ann. **119**, 43, 1863.
5) Hermann, Journ. prakt. Chem. **93**, 114, 1864.
6) Cleve, Bihang till Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 2, No. 6, 1874.
7) Nilson, Berichte **15**, 2519, 1882.
8) Krüß und Nilson, Oefvers. af K. Svensk. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1887, Nr. 5; Berichte **20**, 1665.
8a) Brauner, Zeitschr. anorg. Chemie **34**, 207—237, 1903.
9) Brauner, Proc. Chem. Soc. No. **191**, 68, vom 23./3. 1898.

10) Urbain, Ann. chim. phys. (7) **19**, 223, 1900.
11) Brauner, Proc. Chem. Soc. No. 235, Vol. **17**, 67, vom 10./4. 1901.
12) Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 761, 1901.
13) Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 922, 1904.
14) R. J. Meyer und Gumperz, Berichte **38**, 817, 1905.
15) Eberhard, Berichte **38**, 826, 1905.
16) Baskerville, Berichte **38**, 1444, 1905.
17) Bunsen, Ann. Phys. Chem. **155**, 375, 1875.
18) Bahr, Liebigs Annalen **132**, 231, 1864.
19) Brauner, Journ. Chem. Soc. Trans. 951—985, 1898.
20) Brauner und Picek, Zeitschr. anorg. Chemie **38**, 338, 1904.

Brauner.

Thorium, Th.

Geschichtliches. Die Entdeckung des Elements Thorium hat insofern eine Vorgeschichte, als Berzelius[1]) schon im Jahre 1817 eine bis dahin anscheinend unbekannte Erde „Thorine" — abgeleitet von dem Gotte Thor — benannte. Im Jahre 1824 jedoch erkannte Berzelius[2]) selbst die vermeintliche neue Erde als „basisch phosphorsaure Yttererde". Im Jahre 1828 führte dann die Untersuchung eines neuen Minerals von der Insel Löv-ön (bei Brevig in Norwegen) zu der Entdeckung des Elements, das von da an Thorium genannt wird, während das Mineral, ein Thoriumsilicat, den Namen Thorit erhielt[3]). Der gelbe Orangit, der sich in seiner Zusammensetzung vom Thorit wenig unterscheidet und vielleicht die Muttersubstanz des letzteren ist, schien nach den im Jahre 1857 von Bergemann[4]) angestellten Untersuchungen ein von dem Thorium verschiedenes neues Element, das Donarium, zu enthalten, jedoch wiesen Damour[5]), Berlin[6]) und Delafontaine[14]) nach, daß die „Donarerde" durch Blei und Uran verunreinigte Thorerde sei, eine Feststellung, die dann Bergemann[7]) selbst als richtig anerkannte. Im Jahre 1862 glaubte ferner Bahr[11]) ein dem Thorium ähnliches neues Element in einem Mineral von Rönsholm gefunden zu haben, das er „Wasium" benannte, während Delafontaine[12]), Nicklès[13]) und Popp[17]) den Standpunkt vertraten, daß „Wasiumoxyd" nichts anderes sei als ein Gemisch von Cerit- und Yttererden. Nach erneuter Untersuchung im Jahre 1864 kam Bahr[18]) selbst zu der Überzeugung, daß Wasium mit Thorium wahrscheinlich identisch sei.

Vorkommen*). Das Thorium ist in wenigen seltenen Mineralien Hauptbestandteil; es findet sich aber in geringer Konzentration wohl in den meisten Mineralien, die seltene Erden enthalten. Man darf dies ganz allgemein aus dem Umstande schließen, daß die in neuerer Zeit mit vervollkommneteren Methoden ausgeführten Analysen von typischen Mineralien der seltenen Erden meist auch in den Fällen einen geringen Thoriumgehalt feststellen konnten, in denen die gröberen analytischen Methoden früherer Zeit versagten. So

---

*) Tabellarische Zusammenstellungen über Vorkommen, Eigenschaften und Zusammensetzung der Thoriummineralien finden sich im Zusammenhange mit der Beschreibung aller anderen Mineralien der seltenen Erden bei Schilling, Zeitschr. f. angew. Chem. **1902**, 869 u. 921; **1905**, 883, ferner Schilling: „Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche". München u. Berlin 1904 bei R. Oldenbourg. — C. Richard Böhm: „Das Vorkommen der seltenen Erden". Chem. Ind. **29**, **1906**, Nr. 13—14. — Vgl. auch die klassische Untersuchung von Brögger: „Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite" im 16. Bande der Zeitschr. f. Kristallogr. u. Mineral. 1890.

wird z. B. der Gadolinit, ein Silicat der Yttererden, in den zahlreichen Analysen bis etwa zum Jahre 1886 als frei von Thorium betrachtet, während sämtliche späteren Analysen einen Thoriumgehalt des Minerals, der zwischen 0,3 und 0,9 Proz. schwankt, ermittelten. Ganz ebenso verhält es sich mit den Analysen des Orthits, eines Silicats der Ceriterden.

Thorit und Orangit sind als Umwandlungsprodukte eines idealen Thoriumsilicats $ThSiO_4$ zu betrachten, aus dem sie durch Wasseraufnahme und Verlust von Thorerde entstanden sind. Der Thorit kristallisiert im tetragonalen System und ist isomorph mit Zirkon, Rutil und Kassiterit. Er ist meist tief schwarz gefärbt, D = 4,1—4,7; der Orangit ist in den reinsten Varietäten orangefarben, sonst gelb bis braun, D = 4,8—5,4. Die hauptsächlichen Vorkommen befinden sich in Norwegen in der Nähe von Brevig. Seiner chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet sich der Thorit vom Orangit durch seinen geringeren Gehalt an ThO_2, der etwa 50 Proz. beträgt, während der Orangit ungefähr 70 Proz. ThO_2 enthält. — SiO_2 17 Proz., Wasser 6—12 Proz. Ein sehr häufiger Bestandteil des Thorits und Orangits ist das Uran, welches im Orangit nur in kleiner Menge enthalten zu sein scheint, während der Gehalt des Thorits an UO_2 häufig 9—10 Proz. beträgt. Solche uranreiche Varietäten werden auch Uranothorite genannt. Wahrscheinlich vermögen sich ThO_2 und UO_2 in ihnen isomorph in wechselnden Verhältnissen zu vertreten. PbO ist meist in geringen Mengen vorhanden. Der Thorit ist mit Säuren vollständig aufschließbar.

Als Umwandlungsprodukte des Thorits werden aufgefaßt: Macintoshit, Thorogummit, Calciothorit, Auerlith, Eukrasit und Freyalith, sämtlich nur amorph auftretend.

Thorianit. Der jüngst auf Ceylon entdeckte Thorianit ist im wesentlichen als eine isomorphe Mischung von ThO_2 und UO_2 zu betrachten und seiner Konstitution nach der im allgemeinen thoriumarmen Pechblende ganz analog. Ein Teil des vorhandenen Urans ist — wahrscheinlich infolge sekundärer Oxydation — als UO_3 vorhanden. Das Mineral bildet kleine schwarze kubische Kristalle, die an sekundärer Lagerstätte im Flußbette oder in seiner Nähe in der Provinz Sabaragamuwa auf Ceylon sich finden. Primär wurde es in einem Pegmatitgange beobachtet. Der Thoriumgehalt schwankt zwischen 70 und 80 Proz. ThO_2, der Urangehalt zwischen 11 und 15 Proz. ($UO_2 + UO_3$), doch sind auch in einzelnen Vorkommen bis 30 Proz. gefunden worden. Blei ist stets in einem Betrage von 2—3 Proz. vorhanden, außerdem seltene Erden der Cerit- und Yttergruppe, SiO_2, CaO. Charakteristisch ist schließlich das Vorhandensein von Helium. Ramsay erhielt aus einer Probe Thorianit durch Erhitzen 3,5 ccm, durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat 9,5 ccm Helium pro Gramm des Minerals. (Über die radioaktiven Eigenschaften siehe unter Radiothorium usw.)

Die mit den Uranothoriten und Thorianiten offenbar nahe verwandten Uraninite (Uranpecherze) enthalten fast alle ebenfalls nachweisbare Mengen Thorium, ebenso wie die Varietäten Cleveit, Nivenit u. a. — Unter den als meist thoriumhaltig erwähnten Mineralien der Cerit- und Yttererden (siehe Bd. III, 1, S. 141ff.) ist als besonders reich an Thorium der Äschynit anzuführen, dessen Hauptfundorte Miask im Ural und Hitteröe in Norwegen sind. Er ist ein Niobat (Tantalat, Titanat) der Ceriterden und des Thoriums, von dem er gegen 20 Proz. enthält.

Monazit, Monazitsand. Der Monazit ist auf der Erdoberfläche außerordentlich weit verbreitet. Man findet ihn als akzessorischen Bestandteil von Graniten, Dioriten und Gneisen. Das reine Mineral kommt in gelben bis rötlichbraunen monoklinen Kristallen vom spez. Gew. 4,9—5,3 vielfach vor. Der Monazit ist ein Orthophosphat der Ceriterden, also $R^{III}PO_4$, wo R Ce, Nd, Pr, La, Sa bedeutet; doch sind auch Yttererden in kleinerem Betrage in ihm enthalten. Außerdem scheinen alle Monazite Thorium zu enthalten, und zwar fand man in den verschiedenen Vorkommen von 1—18 Proz. wechselnde Mengen ThO_2. Es ist nicht ganz sichergestellt, ob der Thoriumgehalt nur einer Beimengung von Thorit zuzuschreiben ist, oder ob auch das Thorium an Phosphorsäure gebunden und ein Bestandteil des Monazits selbst ist. Wahrscheinlicher ist jedoch die letztere Annahme, da sich vielfach kieselsäurefreie oder kieselsäurearme stark thorhaltige Monazite finden, die daher auch frei von Thorit sein müssen und andererseits das Thorium sich niemals vollständig durch Zersetzung des Minerals mit Salzsäure extrahieren läßt*).

In Ablagerungen von ungeheurer Mächtigkeit findet sich der Monazit sekundär als sogenannter Monazitsand im Schwemmland von Flüssen und längs der Seeküste auf Sandbänken angeschwemmt, besonders in Brasilien in den Staaten Bahia und Minas Geraes und in den Vereinigten Staaten in Nord- und Südkarolina. Ablagerungen von geringerer Bedeutung finden sich in Australien und am Ural.

Da die Gasglühlichtindustrie heute ihren Gesamtbedarf an Thorium aus dem Monazitsande gewinnt und er zu einem Welthandelsartikel von größter Bedeutung geworden ist, so rechtfertigt sich ein kurzes Eingehen auf dieses interessante Produkt.

Der Monazitsand ist ein buntes Gemenge von schweren Mineralien, das nach einem natürlichen Aufbereitungsprozeß zerfallenen Felsgesteins zurückgeblieben ist. Durch Wassererosion und säkulare Bewegungen ist das ursprüngliche Material von seiner primären Lagerstätte in die Strombetten und deren Untergrund gelangt und dann durch das fließende Wasser einem natürlichen Sortierungsprozeß unterworfen worden, indem die schweren Mineralien zuerst abgelagert wurden, darunter der Monazit. Ähnlich erklären sich die Ablagerungen der Seesandbänke durch den erodierenden Einfluß der Brandung auf monazitführende Gesteine. Der Monazitsand ist von sehr komplexer Zusammensetzung; er enthält neben den gelben Körnern des Monazits Magneteisen, Rutil, Brookit, Titaneisen, Granat, Quarz, Feldspat, Chromeisenstein, Hornblende, Zirkon, Samarskit, Äschynit usw.

Im allgemeinen ist der nordamerikanische Sand grobkörniger und bunter zusammengesetzt als der brasilianische. Der Wert des Monazitsandes für den Handel hängt von seinem Gehalt an Thorium ab. Dieser wechselt im unreinen Rohmaterial von Spuren bis 2 Proz. Durch Konzentrationsprozesse verschiedener Art, durch mechanische oder magnetische Aufbereitung, wird der Sand von den meisten Beimengungen befreit; er enthält dann 65 bis 75 Proz. Monazit, dem er sein goldgelbes Aussehen verdankt. Als Verunreinigungen bleiben hauptsächlich Granat, Titaneisen, Rutil,

*) Einen Überblick über die zahlreichen Analysen von Monaziten verschiedener Fundorte geben Schilling, l. c., Böhm, l. c. und in „Monazitsand", Chem. Ind. **29**, Nr. 1 (1906); ferner J. Koppel: „Die Chemie des Thoriums" in Sammlung Chemischer u. chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Felix B. Ahrens, Bd. VI, S. 310 u. 311.

Zirkon, Magneteisen beigemengt. Dieses Handelsprodukt soll nach den geltenden Übereinkommen nicht weniger als 4—5 Proz. ThO_2 enthalten*). — Den Hauptbestandteil bildet die Phosphorsäure (20—30 Proz.) und die Ceriterden (50—60 Proz.); daneben finden sich einige Prozente Yttererden, ferner Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kalk, Eisenoxyd, Thorerde, Zirkonoxyd und Berylliumoxyd**). Ein brauchbarer Handelssand sieht in der Hauptmasse goldgelb aus; besonders auffallend heben sich davon die schwarzen Körner des Titan- und Magneteisens ab.

Wertigkeit. Nachdem Deville und Troost im Jahre 1857 durch die Dampfdichtebestimmung des Zirkoniumchlorids die Vierwertigkeit des Zirkoniums dargetan hatten, machte zuerst Rammelsberg***) auf die vielfachen Analogien aufmerksam, die zwischen Zirkonerde und Thorerde bestehen. Gleichzeitig stellten Nordenskiöld und Chydenius[9]) die Isomorphie der Thorerde mit Zinnstein, Rutil uud Zirkonerde fest. Ebenso sprach die Zusammensetzung der Sulfate des Thoriums sowie die Analogie der Zirkonium- und der Thoriumkaliumfluoride für die Formel ThO_2 (Delafontaine[12])). In Würdigung dieser Verhältnisse nahm auch Mendelejeff das Thorium in die vierte Gruppe seines Systems auf. Auch Cleve[21]) schloß sich nach einem gründlichen Studium der Verbindungen des Thoriums dieser Auffassung an. Weitere Analogien in den Verbindungsformen von Th, Sn und Zr fand Nilson[24]) in den typischen Platinchloriddoppelsalzen $ThCl_4 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$, $SnCl_4 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$ und $ZrOCl_2 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$, in der Isomorphie von ThO_2 und UO_2[27]), und schließlich in der Tatsache, daß das Molekularvolumen der Thorerde von derselben Größenordnung wird, wie die Molekularvolumen anderer Dioxyde, wenn man die Formel ThO_2 annimmt[25, 30]).

Einen direkten Beweis lieferte schließlich Nilson[30, 32]) durch Bestimmung der spezifischen Wärme des Thoriummetalls, welche im Mittel von 6 Bestimmungen den Wert 0,02787 ergab†), woraus sich die Atomwärme bei Annahme des Atomgewichts 232,4 normal zu 6,4 berechnet. — Die Bestimmung der Dampfdichte des Thoriumchlorids durch Troost[35, 38]) schien zunächst für die Formel $ThCl_2$ zu sprechen, jedoch zeigten Krüß und Nilson[41, 42]), daß bei möglichst niedrig gehaltener Verdampfungstemperatur, d. h. zwischen 1050 und 1100°, das Molekül des Chlorids $ThCl_4$ ist, während bei höherer Temperatur eine Dissoziation beginnt.

Versuchsresultate von Krüß und Nilson:
D berechnet für $ThCl_4 = 12{,}928$

t:	1057°	1102°	1140°	1270°	1400°
D:	12,424	12,410	11,556	11,232	9,835

*) Nordamerikanischer Sand ist gewöhnlich reicher an Thorium, als brasilianischer, aber wegen seiner weniger homogenen Beschaffenheit und seiner Grobkörnigkeit schwerer zu verarbeiten.

**) Analysen von Monazitsanden findet man bei Schilling, Böhm u. Koppel (l. c.) gesammelt; sie stammen jedoch sämtlich aus früherer Zeit, in der man die analytischen Methoden für die Trennung dieser komplizierten Gemische wohl noch nicht ausreichend beherrschte. Seit 1898 sind zuverlässige Analysen von Monazitsanden nicht veröffentlicht worden.

***) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie (1860) S. 546.

†) Das von Nilson angewandte „Metall" enthielt 79,31 Proz. Th, 19,85 Proz. ThO_2 und 0,84 Proz. Fe. Für die Beimengungen ThO_2 und Fe wurden die entsprechenden Kalorien vom Gesamtwärmewerte in Abzug gebracht.

Wie W. Biltz[142]) hervorhebt, ließen sich diese Zahlen auch derart deuten, daß man bei 1400° $ThCl_3$ annimmt (theoret. Wert = 9,6), während die bei niedrigeren Temperaturen gefundenen Werte durch Assoziation ($2ThCl_3 = Th_2Cl_6$) erklärt werden könnten; jedoch bestätigen die Molekulargewichtsbestimmungen von Thoriumacetylaceton nach der ebullioskopischen Methode die Vierwertigkeit des Thoriums.

Allgemeine Charakteristik; Beziehung zu verwandten Elementen. Das Thorium mit dem hohen Atomgewicht 232,4 beschließt im periodischen System die vierte Gruppe. Es ist dementsprechend ihr positivstes Element. Tatsächlich stuft sich der basische Charakter völlig gesetzmäßig in der Reihe Ti, Zr, Ce^{IV}, Th ab. Während die Oxyde des Titans und Zirkoniums als Säureanhydride fungieren können, wenn auch ihr negativer Charakter wenig ausgeprägt ist, treten die Oxyde des Cers und des Thoriums nur positiv auf. Im Einklang hiermit steht, daß der Grad der hydrolytischen Spaltung der Salze beim Thorium am geringsten ist. Es prägt sich dies beispielsweise darin aus, daß das Chlorid, das Sulfat und das Nitrat des Thoriums in Form der normalen Salze ThX_4 aus wäßriger Lösung kristallisieren, während dies bei dem Titan, dem Zirkonium und dem vierwertigen Cer, in deren Lösungen hydrolytische Vorgänge dominieren, nicht der Fall ist.

Die Neigung zur Komplexbildung ist beim Thorium — ebenfalls im Einklang mit der verstärkten positiven Natur — in der Gruppe IV am geringsten. Sehr deutlich zeigt sich das z. B. in der geringen Mannigfaltigkeit und Beständigkeit der Typen und Individuen, welche die für die ganze Gruppe so charakteristischen Doppelfluoride im Vergleich zu denen des Zirkoniums, Titans und Siliciums zeigen. Dagegen sind gewisse andere Komplexe wiederum beständiger als bei den homologen Elementen, offenbar aus dem Grunde, weil die Hydrolyse als Faktor von dissoziierender Tendenz eine geringere Rolle spielt. Es gilt dies z. B. von den zahlreichen gut kristallisierenden Doppelnitraten des Thoriums, die in ihrem beständigsten und am häufigsten widerkehrenden Typus $R^I_2Th(NO_3)_6$ — der für die ganze Gruppe so charakteristischen Komplexform — völlige Analogie mit den entsprechenden Cerisalzen zeigen und wahrscheinlich mit ihnen isomorph sind. Diese Neigung zur Bildung von Doppelnitraten führt zu den Beziehungen, die das vierwertige Thorium mit den positiveren dreiwertigen Elementen der seltenen Erden im engeren Sinne, den Gliedern der Cerit- und Yttererdengruppe, verbinden. Tatsächlich nähert sich das Thorium in vielen seiner Reaktionen den seltenen Erden in hohem Maße, insbesondere im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit seines Oxalats, Chromats, Phosphats, Fluorids und das eigentümliche Verhalten seiner Sulfate, das andeutungsweise zum ersten Male in der zweiten Gruppe des periodischen Systems beim Calciumsulfat auftritt. Dieses Verhalten ist dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfatanhydrid bei niedriger Temperatur eine stark übersättigte Lösung zu bilden vermag, die beim Erwärmen schwerlösliche Sulfathydrate abscheidet, und daß diese verschiedenen Hydrate eine besonders ausgeprägte Neigung haben, metastabil aufzutreten, und daß selbst bei Gegenwart der für die betreffende Temperatur stabilen Phase als Bodenkörper die Umwandlung nur mit großer Langsamkeit erfolgt. Zeigt so das Thorium mit den seltenen Erden mannigfache Analogien, so entfernt es sich andererseits von ihnen durch die in seiner negativeren Natur begründete erheblichere Tendenz zur Komplexbildung und Hydrolyse. Faßt man diese Betrachtungen zusammen, so läßt sich in

großen Zügen eine kontinuierliche, mit fallender Basizität parallel gehende Abstufung der Eigenschaften in folgender Reihe feststellen:

+Ceriterden, Yttererden, Thorium, Cerium^{IV}, Zirkonium— usw.

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß auch für das Thorium das Auftreten von Gelen und Solen ebenso charakteristisch ist wie für das vierwertige Cer, das Zirkonium und das Zinn.

Abscheidung und Reindarstellung. Die Methoden zur Trennung des Thoriums von den verwandten Stoffen, die es in der Natur begleiten, sind im allgemeinen von den zur Scheidung der seltenen Erden im engeren Sinne angewandten Fraktioniermethoden verschieden, wenngleich sie mit letzteren im Ergebnis den Umstand gemeinsam haben, daß niemals durch eine Operation ein reines Produkt gewonnen werden kann, daß vielmehr das angewandte Verfahren mehrfach wiederholt oder mit anderen Methoden kombiniert werden muß.

Was zunächst die Trennung des Thoriums von begleitenden Stoffen, die nicht zu der Gruppe der seltenen Erden gehören, betrifft, wie Eisen, Mangan, Calcium usw., so kann diese stets durch Fällung mit Oxalsäure aus saurer Lösung geschehen, da das Thoriumoxalat in Säuren fast unlöslich ist. Hierbei fallen die Erden der Cerit- und Yttererdengruppe zum größten Teile mit. Vermeidet man aber einen Überschuß von Oxalsäure und ist die Acidität der Lösung sehr stark, so erzielt man bereits durch diese erste Fällung eine erhebliche Anreicherung des Thoriums im Oxalatniederschlage. — Ein zweites Verfahren zur Scheidung des Thoriums und der seltenen Erden von anderen Bestandteilen des Ausgangsmaterials besteht in der Abscheidung der ganzen Gruppe in Form der bei geeigneter Konzentration sich fast quantitativ abscheidenden Sulfathydrate. (Siehe weiter unten.) — Die chemischen Tatsachen, die bei der Scheidung des Thoriums von den mit ihm gemeinsam vorkommenden seltenen Erden die Hauptgrundlage bilden, sind folgende:

1. Die leichte Hydrolysierbarkeit gewisser Verbindungen, z. B. des Thiosulfats und Acetats.
2. Die Neigung zur Komplexbildung, die in der Löslichkeit der Thoriumverbindungen in Alkalicarbonat, Alkalioxalat, Alkalisulfit zum Ausdruck kommt.
3. Die Schwerlöslichkeit der kristallisierten wasserhaltigen Sulfate.
4. Die Schwerlöslichkeit des Oxalats und Phosphats in Säuren.

Abgesehen von den Verfahren, die auf den hier angedeuteten Prinzipien beruhen, kennt man noch einige Spezialreaktionen, die zur Identifizierung und Abscheidung kleiner Mengen Thoriums dienen können. Der Gang der Scheidung und Reindarstellung des Thoriums aus dem Ausgangsmaterial hängt nun in hohem Maße von der Natur des letzteren ab. Handelt es sich um die Darstellung reiner Thoriumverbindungen aus Thorit oder Thorianit, also aus Mineralien, die viel Thorium und nur untergeordnete Mengen an Cerit- und Yttererden enthalten, so vereinfacht sich das Verfahren sehr wesentlich, während die Reindarstellung aus dem Monazitsande, der im Durchschnitt 4—5 Proz. ThO_2 neben 50—60 Proz. anderer Erden enthält, eine lange Kette von Operationen erfordert.

1. **Darstellung des Thoriums aus thoriumreichen Mineralien,** wie Thorit, Orangit, Thorianit. Die genannten Mineralien sind durch Säuren leicht aufschließbar; man benutzt Chlorwasserstoffsäure oder konzentrierte

Schwefelsäure und scheidet die Kieselsäure in bekannter Weise ab. Der kieselsäurefreie Thorianit löst sich leicht in Salpetersäure auf.

Die Lösung der basischen Bestandteile wird dann nach dem Eindampfen mit Schwefelwasserstoff von kleinen Mengen Blei, Kupfer, Wismut usw. befreit.

a) Die Sulfatmethode. Die Abscheidung des Thoriums in der Form kristallisierter wasserhaltiger Sulfate beruht auf der Tatsache, daß sich das durch Entwässern hergestellte Thoriumsulfatanhydrid $Th(SO_4)_2$ in kaltem Wasser in beträchtlicher Menge löst, und daß diese Lösung, wenn man ihre Temperatur nur wenig erhöht, das schwer lösliche Oktohydrat, bei Steigerung der Temperatur über 47° das noch schwerer lösliche Tetrahydrat ausscheidet. Bei den Ceriterden finden wir ähnliche Verhältnisse, doch läßt sich eine Trennung des Thoriums von den letzteren durch geeignete Abstufung der Temperatur sowie des Säuregehalts sehr wohl durchführen, falls das Thorium in starkem Überschusse vorhanden ist. Die Grundlage für die moderne Ausgestaltung des Verfahrens lieferte Bakhuis Roozeboom[17]) durch eine exakte Untersuchung der Gleichgewichte im System: $Th(SO_4)_2$, H_2O (siehe unter Thoriumsulfat).

Zur Beurteilung der Löslichkeitsverschiedenheiten des Thoriumsulfat-oktohydrats und der in ungefähr demselben Temperaturintervall — nämlich von 0° bis gegen 50° — stabilen entsprechenden Sulfate der Ceriterden dienen folgende Angaben:

100 g Wasser lösen g wasserfreies Sulfat:

Sulfate	14—18°	25—35°	42—50°
$Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$	1,38 (15°)	1,85 (25°)	3,71 (44°)
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	11,06 (15°)	8,39 (25°)	5,65 (42°)
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	7,1 (16°)	5,1 (30°)	3,6 (50°)
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	14,05 (18°)	10,4 (35°)	7,02 (55°)
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	2,6 (14°)	1,9 (30°)	1,6 (50°)

Auch ein Vergleich der Löslichkeiten der bei höheren Temperaturen — 50—100° — stabilen Sulfate liefert für die Ausführung der Trennung gute Anhaltspunkte:

100 g Wasser lösen g wasserfreies Sulfat:

Sulfate	50—57°	70—80°	95—100°
$Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,94 (55°)	1,09 (70°)	0,71 (95°)
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	2,34 (57°)	1,38 (70°)	0,43 (100,5°)
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,6 (50°)	2,7 (80°)	2,25 (100°)
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	7,02 (55°)	4,2 (75°)	1,00*) (95°)
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	1,6 (50°)	1,0 (75°)	0,7 (100°)

*) Die bei 95° notierte Löslichkeitszahl bezieht sich nicht auf das Okto-, sondern auf das Pentahydrat des Praseodyms.

Diese Zusammenstellung zeigt auf das klarste, daß die Abscheidung des Thoriums und seine Trennung von den Ceriterden mittels der Sulfatmethode am vorteilhaftesten bei niedriger Temperatur, d. h. bis gegen 20° vorgenommen wird, weil hier die Löslichkeitsdifferenzen bei weitem am erheblichsten sind und ferner, daß das Tetrahydrat, welches oberhalb 47° beständig ist, für eine

wirksame Scheidung überhaupt nicht in Frage kommt. Aus diesem Grunde ist diese Methode in der Form, wie sie von Berzelius[3]) eingeführt wurde, nicht empfehlenswert, wenn auch in ihrer Anwendung auf Thorit, der sehr wenig Ceriterden enthält, vielleicht durchführbar. Sie beruht auf der Abscheidung des Thoriums durch wiederholtes Eindampfen der Sulfatlösung in der Hitze. Delafontaine[12]) schloß den Thorit mit konzentrierter Schwefelsäure auf, verdampfte dann die überschüssige Säure bei 300—400^0 und löste die Sulfate in kaltem Wasser; nach der Filtration wurde die Lösung auf 100^0 erhitzt, wobei das Tetrahydrat auskristallisiert. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt. Eine modernere Methode beruht auf den Angaben von Nilson[27]), der zuerst die Abscheidung des Thoriums als Oktohydrat, also bei niedriger Temperatur ausführte. Dieses Verfahren wurde von Nilson und Krüß[41]) weiter ausgearbeitet. Nach ihnen wird das gepulverte Mineral mit etwas Wasser und konzentrierter Schwefelsäure angerührt, es zerfällt dann unter starker Wärmeentbindung. Die überschüssige Schwefelsäure wird verdampft und der trockene Rückstand in 6—7 Teile Eiswasser unter Rühren eingetragen. Die filtrierte Lösung wird mit Oxalsäure gefällt; die ausgewaschenen und getrockneten Oxalate werden verglüht, worauf das so erhaltene Oxyd durch Schwefelsäure in Sulfatanhydrid verwandelt wird; dieses wird wiederum in Eiswasser gelöst. Die Lösung scheidet dann in dem Maße, als sie sich erwärmt, das kristallisierte Sulfat ab. Letzteres wird schließlich wieder entwässert und die Kristallisation und Entwässerung werden so oft wiederholt, bis das durch Glühen erhaltene Oxyd rein weiß ist. Im Interesse einer möglichst vollständigen Ausbeute müssen die abfiltrierten Rückstände von den Extraktionen mit Wasser, die noch Thorium enthalten, noch einmal entwässert und verarbeitet werden; ebenso sind die Laugen von den verschiedenen Kristallisationen möglichst zu erschöpfen. — Das Verfahren liefert, systematisch durchgeführt, ein völlig reines Thorium, es leidet aber an der Unbequemlichkeit der wiederholten, zeitraubenden Entwässerungen, die mit großer Vorsicht ausgeführt werden müssen, da eine Überhitzung unlösliches basisches Sulfat liefern würde. — Witt[80]) hat deshalb im Anschluß an ein nicht veröffentlichtes Verfahren von Cleve empfohlen, die Kristallisationen des Sulfats durch Kochen mit Ammoniak in Hydroxyd zu verwandeln, dieses in Salzsäure konzentriert zu lösen und diese Lösung bei 0^0 mit Schwefelsäure zu versetzen. Die Ausscheidung des kristallisierten Sulfats aus der klaren Lösung beginnt dann bei 6^0. — Das Sulfatverfahren in dieser Form bewirkt tatsächlich eine schnelle Reinigung des Thoriums; es ist aber nicht erforderlich, den Zusatz der Schwefelsäure bei 0^0 vorzunehmen, sondern es genügt, wenn während der Ausscheidung des Sulfats die Temperatur 20^0 nicht überschreitet.

b) Die Ammoniumcarbonat- und Ammoniumoxalatmethoden. Die Verbindungen des Thoriums zeichnen sich, infolge ihrer Neigung zur Komplexbildung, vor den Verbindungen der anderen seltenen Erden durch ihre leichte Löslichkeit in Alkalicarbonaten und Oxalaten aus*). Zwar bilden auch die Glieder der Ceriterdengruppe gut charakterisierte Doppelcarbonate, doch sind die des Ammoniums und Natriums so schwer löslich, daß sich eine wirksame Trennung durch Extraktion mit Ammonium- oder Natriumcarbonat durchführen läßt. Der größte Teil der Ceriterden bleibt hierbei in Form

*) Ähnlich wie das Thorium verhält sich in dieser Beziehung das Zirkonium.

der kristallinischen Doppelcarbonate ungelöst. Eine Neigung zur Bildung von löslichen Doppeloxalaten besteht bei den Ceriterden überhaupt nicht. Eine vollständige Scheidung des Thoriums von den Yttererden gelingt dagegen nach diesem Verfahren nicht, da sich diese dem Carbonat wie dem Oxalat gegenüber ähnlich verhalten wie das Thorium. Dieser Umstand kommt aber in der Praxis kaum in Betracht, da im allgemeinen die auf Thorium zu verarbeitenden Materialien nur sehr geringe Mengen an Yttererden enthalten.

Damour[5]) hat zuerst das aus dem Thoritaufschlusse gefällte Oxalat mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, um Ceriterden, Kalk und Magnesia zu entfernen. Das Thorium wird aus der Lösung durch Übersättigen mit Säuren in der Form der Oxalate wieder ausgefällt. — Bunsen[22]) führte zuerst das Ammoniumoxalat in die Praxis der Thoriumreindarstellung ein. Er fand, daß das Thoriumoxalat sich beim Erwärmen mit einer konzentrierten Ammoniumoxalatlösung leicht auflöst und daß eine solche Lösung beim Verdünnen die geringen Mengen anderer Oxalate, die gleichzeitig in Lösung gehen, wieder abscheidet.

Der Anwendung dieser Methode läßt Bunsen mehrere Fällungen mit Natriumthiosulfat vorausgehen. Diese von Chydenius[10]) entdeckte Reaktion, die das Thorium mit dem Zirkonium gemeinsam hat, beruht auf der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit der Thoriumsalzlösungen. Versetzt man diese in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat, so scheidet sich Thoriumhydroxyd gemischt mit Schwefel ab. Tatsächlich ist diese Art der Abscheidung des Thoriums außerordentlich wirksam, da die Fällbarkeit mit Thiosulfat das Thorium von fast allen anderen Erden unterscheidet*). Diese Reaktion ist vielfach auch zur Abscheidung des Thoriums im großen benutzt worden; einen besonderen Wert besitzt sie für die Analyse thoriumhaltiger Mineralien, insbesondere für die des Monazitsands. Bunsen fällte die nach Berzelius' Angaben dargestellte Sulfatlösung der Erden des Thorits „wiederholt" mit Natriumthiosulfat, führte das Hydroxyd dann in Oxalat über und extrahierte letzteres mit Ammoniumoxalat. Wie später Witt[80]) bestätigte, erhält man auf diese Weise verhältnismäßig schnell reines Thorium. In nicht wesentlich modifizierter Form wandten Moissan und Étard[66]) die Ammoniumoxalatmethode an. Aus der Lösung des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat fällt man entweder das Oxalat durch Zusatz von Säuren in der Hitze wieder aus, oder man scheidet das Hydroxyd durch Kochen mit Ammoniak ab (Urbain[67, 106]). Eine gründliche Durcharbeitung und Fortbildung erfuhr das Ammoniumoxalatverfahren durch Brauner[86, 90]). Obwohl die von ihm ausgearbeitete Methode nicht für thoriumreiche Mineralien wie Thorit bestimmt ist, sondern für die Verarbeitung von Monazitsand, so möge sie im Anschluß an das Bunsensche Verfahren hier angeführt werden.

Die bei 400^0 entwässerten Sulfate der Erden löst man in Eiswasser und säuert die verdünnte Lösung stark mit Salpetersäure an. Man setzt nun tropfenweise so lange Oxalsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht. In dem gefällten Oxalat ist das Thorium stark angereichert**) (etwa 50 Proz.). Letzteres wird mit einer Lösung von Ammoniumoxalat digeriert, wobei man auf 1 Mol $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ 4 Mol des Ammoniumsalzes anwendet. Die

*) Außer dem Thorium werden nur noch Zirkonium und Scandium durch Thiosulfat gefällt.

**) Es wird dies einerseits durch den hohen Säuregehalt der Lösung, andererseits durch die Vermeidung eines Überschusses von Oxalsäure erreicht.

Lösung wird stark verdünnt. Gießt man das Filtrat nach starkem Eindampfen in viel kalte konzentrierte Salpetersäure, so scheidet sich ein saures Thoriumoxalat in schleimiger Form ab. Beim Erhitzen geht dieses allmählich in leicht filtrierbares normales Oxalat über, indem die Salpetersäure die überschüssige freie Oxalsäure und gleichzeitig auch die Oxalate der verunreinigenden Erden oxydiert. Die Methode von Brauner beruht also 1. auf der fraktionierten Fällung des Oxalats aus stark saurer Lösung, 2. auf der Löslichkeit des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat und 3. auf der Tatsache, daß Thoriumoxalat, wenn es nur noch wenig durch Oxalate anderer Erden verunreinigt ist, selbst durch konzentrierte Salpetersäure kaum angegriffen wird, während die anderen Oxalate in lösliche Nitrate übergeführt werden. (Siehe auch unter Thoriumoxalat.)

2. **Die Darstellung des Thoriums aus Monazitsand.** Die Gesamtmenge des käuflichen Thoriumnitrats, wie es die Gasglühlichtindustrie konsumiert, wird heute von den Thoriumfabriken aus Monazitsand gewonnen, und zwar verarbeiten die deutschen Fabriken, die den Weltbedarf zum größten Teile decken, vorzugsweise den aufbereiteten feinkörnigen brasilianischen Sand, doch kommt neuerdings auch der Carolinasand immer mehr in Aufnahme. Dieser ist zwar grobkörniger und inhomogener als der brasilianische und muß vor der Verarbeitung gemahlen werden, bietet dafür aber den Vorteil eines etwas größeren Gehalts an Thorium. Außerdem ist er als Handelsartikel allgemein zugänglich, während der brasilianische Sand zum größten Teil heute noch durch ein Konsortium von Fabriken monopolisiert ist, die sich das Bezugsrecht soweit wie möglich gesichert haben*)[173, 174].

Die technischen Verfahren zur Gewinnung des Thoriums aus dem Monazitsande verdanken die allgemeine Verfeinerung, die sie allmählich erfahren haben, in erster Linie dem Bestreben, das Produkt in möglichst quantitativer Ausbeute und mit höchster Ökonomie der Arbeitsweise zu gewinnen. Dazu kommen die hohen Ansprüche, die die Gasglühlichtindustrie an die Reinheit des gelieferten Thoriumnitrats zu stellen genötigt ist. Der garantierte Gehalt der gereinigten, im Handel befindlichen Sorten von brasilianischem Monazitsand beträgt 4—5 Proz. ThO_2. Die Preisbestimmung hängt von dem durch die Analyse genau ermittelten Gehalte ab. Die Arbeitsweisen der Fabriken weichen naturgemäß im einzelnen vielfach voneinander ab, doch scheinen sie heute im allgemeinen annähernd denselben Gang zu befolgen, der als das Resultat von langen Versuchen das billigste und zweckmäßigste Verfahren darstellt**).

Der Aufschluß des Sandes geschieht allgemein durch mäßiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in gußeisernen Schalen, wobei die allmählich zu Sulfat erstarrende Masse gut durchgerührt werden muß. — Sie wird nun in kaltem Wasser gelöst. Wesentlich ist es, daß diese Lösung noch

---

*) Näheres über die Entwicklung und die wirtschaftlichen Verhältnisse der Thoriumindustrie siehe in den lehrreichen Artikeln von C. Richard Böhm: „Die Thoriumindustrie", Chemische Industrie **29** (1906), Nr. 17—19, und „Monazitsand", ibid. **29** (1906), Nr. 1; ferner Dieseldorff, „Über die brasilianischen Monazitsandlagerstätten". Chem. Ind. **29**, 411, 1906.

) Die Arbeitsweisen der Fabriken werden natürlich als Geheimnis streng gehütet. Die folgende Darstellung stützt sich im wesentlichen auf die Veröffentlichungen von Böhm, l. c., und „Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht" in Prometheus **19 (1907/1908), Nr. 12—16 von demselben Autor.

stark sauer ist, weil andernfalls die Phosphate und Sulfate der Erden zum Teil ungelöst bleiben würden; der Aufschluß darf also nicht durch Abdampfen von Schwefelsäure befreit werden. Der ungelöste Rückstand besteht aus den nicht aufgeschlossenen Bestandteilen des Sandes: Quarz, Magneteisen, Titaneisen, Zirkon, ungelöste Titansäure usw.

Der Gang der Darstellung des Thoriums aus der Lösung des Aufschlusses zerfällt in zwei Teile, in einen Anreicherungsprozeß und die Reindarstellung.

a) Anreicherung durch die Phosphatmethode. Neutralisiert man die schwefelsaure Lösung des Monazitsandaufschlusses in Fraktionen mit Basen wie Ätzalkalien, Ammoniak, Magnesia, so fallen die Phosphate des Thoriums und der seltenen Erden aus, und zwar befindet sich das in Säuren am schwersten lösliche Thoriumphosphat in den zuerst gefällten Fraktionen. Seine Unlöslichkeit in schwacher Säure ist zuerst von Wyrouboff und Verneuil[92, 93, 94]) für die Abscheidung des Thoriums verwendet worden. Tatsächlich gelingt es bei richtiger Abstimmung des Aciditätsgrades, der Konzentration und der Temperatur der Lösung auf diese Weise das Thorium in einer einzigen Teilfällung fast quantitativ zu eliminieren und in letzterer stark anzureichern. Die partielle Neutralisation geschieht im technischen Betriebe mit Magnesia. Bei sorgfältig berechnetem Säuregrade der Lösung kann man aber dasselbe günstige Resultat auch durch bloßes Verdünnen der Lösung mit Wasser erzielen, wobei sich das Phosphat des Thoriums an erster Stelle abscheidet.

b) Reindarstellung. Der Phosphatniederschlag wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die stark saure Lösung mit Oxalsäure gefällt. Diese Operation dient vor allem zur möglichst vollständigen Befreiung des Thoriums von der Phosphorsäure, bedeutet zugleich aber auch eine Reinigung in bezug auf andere Erden, deren Oxalate in Säuren leichter löslich sind. Es folgt hierauf die Extraktion des gut ausgewaschenen Niederschlags mit warmer Sodalösung. Hierbei geht das Thorium mit den geringen Mengen vorhandener Yttererden in Lösung, während die Ceriterden als Doppelcarbonate zum größten Teile zurückbleiben. Aus der Sodalösung kann nunmehr entweder durch Zusatz von Säure das Oxalat wieder ausgefällt werden, oder man scheidet durch Zusatz von Alkali das Hydroxyd aus. — Ein so dargestelltes Thorium enthält immer noch geringe Mengen fremde seltene Erden, sowie unter Umständen etwas Phosphorsäure, Alkali usw. Zur vollständigen Reinigung wird es in das Sulfat übergeführt und durch wiederholtes Auskristallisieren des Oktohydrats von den letzten Beimengungen befreit. Diese „Sulfatreinigung“ wird in der Weise vorgenommen, daß man das Hydroxyd in wenig Salzsäure löst und durch Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte die Kristallisation des schwerlöslichen Oktohydrats bewirkt. Letzteres wird dann behufs Wiederholung der Operation wiederum mit Ammoniak zersetzt. Statt des Sulfats wird auch das schwer lösliche basische Acetat des Thoriums zur Reindarstellung verwandt, doch ist über die Arbeitsweise Näheres nicht bekannt geworden*).

Behufs Überführung des Sulfats in das Nitrat wird ersteres durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, worauf man das Hydroxyd nach gutem Auswaschen in Salpetersäure löst. Die Lösung wird eingedampft und das ausgeschiedene

*) Vgl. Böhm, „Die Thoriumindustrie“, l. c.

Salz so lange auf dem Wasserbade entwässert, bis es beim Glühen einen Gehalt von etwa 48 bis 49 Proz. ThO_2 zeigt, was einem Wassergehalt von ungefähr 4 Mol entspricht.

Der im vorstehenden angedeutete Gang der technischen Darstellung der reinen Thoriumsalze, der in dieser Form in erster Linie mit Rücksicht auf die ökonomischen Forderungen des Großbetriebes ausgebildet worden ist, kann natürlich im wissenschaftlichen Laboratorium in mannigfacher Weise modifiziert werden. So kann zur Anreicherung der von Brauner beschrittene Weg der partiellen Oxalatfällung (s. oben) benutzt werden, und zur Reindarstellung kann sowohl die Extraktion mit Ammoniumoxalat, wie die Fällung mit Natriumthiosulfat herangezogen werden. Zum Schlusse wird aber stets eine Fraktionierung in Form des Sulfats erforderlich sein. — Es sei noch erwähnt, daß Muthmann und Baur[111]) für eine rigorose Reinigung des käuflichen Thoriumnitrats die fraktionierte Fällung des sehr schwer löslichen Thoriumchromats benutzten. Die Methode ist zwar wirksam, aber wegen der mit großen Unbequemlichkeiten verbundenen Entfernung des Chroms aus den einzelnen Fraktionen wenig empfehlenswert.

Die Wasserstoffsuperoxydmethode. Eine neutrale schwach saure Lösung von Thoriumsalz wird durch Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme als Peroxydhydrat gefällt. Wyrouboff und Verneuil[93, 94]) haben zuerst gezeigt, daß man selbst sehr kleine Mengen Thorium auf diese Weise abscheiden kann. Bei Gegenwart von Ceriterden fällt etwas Cer mit dem Niederschlage aus.

Diese Reaktion ist zur Identifizierung des Thoriums und zur Abscheidung kleinerer Mengen desselben sehr geeignet. Wyrouboff und Verneuil haben sie zur Reinigung des Rohthoriums mit Erfolg verwandt. Die Fällung wird in verdünnter Lösung der Nitrate oder Chloride durch Zusatz von reinem 10proz. H_2O_2 bei 60^0 ausgeführt. Der Niederschlag kann durch Wiederauflösen und wiederholte Fällung vollständig gereinigt werden. Über die Anwendung dieses Verfahrens für die Reindarstellung des Thoriums aus Monazitsand siehe bei Wyrouboff und Verneuil[94]).

Von anderen Methoden, die zur Abscheidung kleiner Mengen, bzw. zur Reindarstellung von Thorium empfohlen worden sind, seien noch erwähnt die von Urbain angegebene Überführung in das Acetylacetonat[67, 106]) Die bereits durch andere Verfahren angereicherte neutrale Thoriumnitratlösung wird mit Natriumacetylacetonat versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird über Schwefelsäure getrocknet und mit Chloroform extrahiert, wodurch nur das Thoriumacetylacetonat gelöst wird. Letzteres kann durch Umkristallisieren gereinigt werden; ferner die Fällung des Thoriums mit stickstoffwasserstoffsaurem Kalium nach Dennis und Kortright[56, 69]). Sie geschieht in neutraler Lösung in der Siedehitze und soll nach einmaliger Wiederholung der Fällung reines Thorium liefern. Demgegenüber heben Wyrouboff und Verneuil[93]) hervor, daß der Niederschlag stets cerhaltig sei.

Schließlich sei noch auf die Methoden von Chavastelon[109]) hingewiesen, welche auf der Tatsache beruhen, daß Thoriumsalzlösungen in einer Lösung von neutralem Natriumsulfit löslich sind, während die Sulfite der Ceriterden zum größten Teile ungelöst bleiben. Die Reindarstellung des Thoriums geschieht mit Wasserstoffsuperoxyd. Nach Großmann[154]) ist das Sulfitverfahren jedoch unbrauchbar, wenn die Ceriterden in starkem Überschusse vorhanden sind, wie es im Monazitsande der Fall ist, da es unter

diesen Umständen nicht möglich ist, das Thorium annähernd quantitativ zu extrahieren. Vgl. auch Baték[157]).

Die Prüfung des Thoriums auf Reinheit. Das Endprodukt der Darstellung des Thoriums soll beim Glühen ein Oxyd von rein weißer Farbe liefern. Jedoch ist darauf hinzuweisen, daß selbst sehr geringe Mengen von Phosphorsäure, Kieselsäure, Titansäure ein unreines Oxyd farblos erscheinen lassen. Die Prüfung auf Cer wird in der empfindlichsten Form derart ausgeführt, daß man die Lösung des zu prüfenden Thoriumsalzes in eine konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat eingießt und einige Tropfen verdünntes Wasserstoffsuperoxyd zugiebt. Färbt sie sich hierbei gelb, so ist Cer vorhanden. Ein nur einigermaßen erheblicherer Gehalt an Didym (Neodym und Praseodym), der übrigens bei der heute so hoch entwickelten Technik der Darstellungsmethoden ausgeschlossen sein sollte, wird, abgesehen davon, daß die Farbe des Oxyds dann bräunlich erscheint, durch spektroskopische Prüfung der konzentrierten Lösung erkennbar, auch würde ein aus derartig verunreinigtem Thoriumnitrat hergestellter Auerglühstrumpf braun gefärbt sein und schlecht leuchten. Spuren von Didym sind dagegen praktisch bedeutungslos. (Vgl. Böhm: „Die Thoriumindustrie“, l. c.)

Den größten Wert legt die Gasglühlichtindustrie auf die Prüfung durch die „Glühstrumpfprobe“. Ein aus reinem Thoriumnitrat (ohne Cerzusatz) hergestellter Auerstrumpf glüht nämlich mit einem sehr charakteristischen blaßvioletten Lichte von äußerst geringer Leuchtkraft. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen wird das Licht weiß und zeigt erhöhte Intensität. — Schließlich wird in der Technik Wert darauf gelegt, daß das Nitrat beim Glühen sich stark aufbläht und daß das so erhaltene Oxyd sich weich anfühlt. Zum Teil werden diese Bedingungen erfüllt durch einen gewissen Gehalt des Handelsnitrats an Sulfat, der gewöhnlich 1—2 Proz. beträgt.

Das Metall. Das Thoriumdioxyd gehört zu den am schwersten reduzierbaren Oxyden. Hierzu kommt die ausgesprochene Neigung des Metalls, mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und mit anderen Metallen Verbindungen oder Legierungen einzugehen, schließlich sein außerordentlich hoch liegender Schmelzpunkt, wodurch die Abscheidung in regulinischer Form in hohem Maße erschwert wird. Tatsächlich ist es wohl noch nicht gelungen, völlig reines oxydfreies Thorium darzustellen[171]).

Die ersten Versuche, Thoriumhalogenverbindungen durch Kalium oder Natrium zu reduzieren, rühren von Berzelius[3]) her; er benutzte Doppelfluoride und Doppelchloride, ähnlich verfuhr Chydenius[10]), doch führten diese Versuche nicht zu reinem Metall. Wesentlich vervollkommnet wurde die Methode von Nilson[28]). Er verwandte Thoriumkaliumchlorid, d. h. das zur Trockne verdampfte, im Salzsäurestrome und dann im Wasserstoffstrome erhitzte Gemisch von $ThCl_4$ mit 2 Mol KCl. Er erhitzte es mit Natrium abwechselnd geschichtet in einem geschlossenen eisernen Zylinder auf mäßige Rotglut. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt. Das so dargestellte Metall enthielt jedoch etwa 20 Proz. ThO_2[30, 32]). Die Reduktion des Thoriumdioxyds mit Magnesium hat Winkler[45]) ausgeführt, indem er 1 Mol-Gew. ThO_2 mit 2 At. Magnesium und einem Überschusse von 20 Proz. des letzteren in einem geschlossenen oder evakuierten Rohre erhitzte. Das Reaktionsprodukt war ein Gemenge des Metalls mit

MgO und ThO_2. Vollständig ließ sich die Reduktion nicht durchführen. Durch Einwirkung von Silicium oder Aluminium auf ThO_2 bei hoher Temperatur erhielt Hönigschmid[167, 168]) ein Silicid bzw. eine Aluminiumlegierung des Thoriums. Die Einwirkung von Kohlenstoff auf das Oxyd im elektrischen Ofen wurde von Troost[50]) zuerst studiert. Sie führt zur Bildung des Carbids ThC_2; der Kohlenstoffgehalt des Reduktionsprodukts läßt sich vermindern, wenn man den Kohletiegel mit Thorerde ausfüttert. Zu demselben Resultat gelangten Moissan und Étard[66, 77]), die jedenfalls nur ein geschmolzenes Gemenge von Carbid und Metall („fonte de Thorium") darstellen konnten.

Ein vollständig oxydfreies Thorium ist bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden (vgl. Nachtrag). Das nach der Methode von Nilson gewonnene ist stets stark oxydhaltig, weil das geglühte Doppelchlorid von vornherein Oxychlorid enthält (vgl. Krüß[78])). Bessere Resultate ergibt die Behandlung des wasserfreien, im Wasserstoffstrome sublimierten Thoriumchlorids*) mit Natrium im evakuierten Glasrohre, wobei Moissan und Hönigschmid[171]) im günstigsten Falle, d. h. wenn der Zutritt von Luft und Feuchtigkeit auf das sorgfältigste ausgeschlossen wurde, ein Metall mit 3 Proz. Oxyd darstellen konnten (vgl. auch Matignon und Delépine[177])). Versuche, eine Schmelze von $ThCl_4$ mit 2 Mol-Gew. KCl im Porzellantiegel in Stickstoffatmosphäre zu elektrolysieren, führten zu keinem günstigeren Resultate, weil das Gefäßmaterial in Reaktion mit dem Elektrolyten tritt. Es wurden hierbei Graphitelektroden verwandt; die Temperatur des Bades betrug 600°; der Strom 3,5 Amp. und 110 Volt. Das an der Kathode abgeschiedene Metall schloß Oxyd ein. Auch die Versuche, durch Umschmelzen im elektrischen Ofen das Oxyd zu entfernen, schlugen fehl. Neuerdings stellte v. Bolton[188]) Thoriummetall ebenfalls durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Thoriumchlorid dar; es gelang ihm, das Metall durch Einpressen in die Bohrung eines Kupferstabes, Auswalzen derselben und Herauslösen des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure in Form eines glänzenden Bandes zu erhalten. Trotz seiner bemerkenswerten Duktilität dürfte auch das so dargestellte Metall Oxyd enthalten. Vgl. R. J. Meyer[189, 191]) und Karstens[190]).

Eigenschaften des Metalls (vgl. Nachtrag). Die Eigenschaften des oxydhaltigen Metalls sind von Nilson eingehend beschrieben worden. Es ist ein dunkelgraues glänzendes, weiches Pulver, häufig zu größeren Klumpen verfilzt, welches unter dem Mikroskop glänzende sechsseitige Lamellen zeigt. Das von Nilson dargestellte oxydhaltige Metall hatte das spez. Gew. 11,0; für das reine Metall berechnet Nilson[28, 30]) den Wert 11,10. v. Bolton fand 11,32 und für das gewalzte und geglühte Band 12,16. Die spezifische Wärme beträgt im Mittel 0,02787**). Thorium ist paramagnetisch[104]). Es verbrennt beim Erhitzen noch weit unter Rotglut mit glänzender Feuererscheinung zu Oxyd; beim feinen Pulverisieren entflammt es. Weniger heftig verbrennt es in Bandform. Elektrisch im Vakuum geglüht, sintert das Band zu festem, dichtem Metall, das bei etwa 1450° durchschmilzt und an der Schmelzstelle sehr weiche und duktile Kügelchen hinterläßt. Farbe, Weichheit und Duktilität entsprechen etwa den gleichen Eigenschaften des Platins. Der spezifische Widerstand beträgt 0,401

---

*) Über seine Darstellung siehe unter Thoriumchlorid: Moissan und Martinsen.

**) Siehe unter „Wertigkeit".

(v. Bolton). Es vereinigt sich etwas oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels unter Feuererscheinung mit Cl, Br, J, S, verbindet sich bei höherer Temperatur mit Wasserstoff und Stickstoff. (Siehe Hydrid und Nitrid.) Verdünnte Salzsäure wirkt sehr langsam ein, rauchende löst unter Zurückhaltung des eingeschlossenen Dioxyds. Schwefelsäure wirkt nur träge ein, ebenso Fluorwasserstoffsäure. Die Einwirkung von Salpetersäure kommt nach kurzer Zeit zum Stillstande, Königswasser löst unter heftiger Reaktion. Ätzalkalien sind ohne Einwirkung[171]).

Thoriumhydrid, ThH_4. Ein Gemisch von Thoriumdioxyd und Magnesium absorbiert in der Hitze lebhaft Wasserstoff; es resultiert ein grauschwarzes Produkt, das nach Cl. Winklers Analysen im wesentlichen aus ThH_2 bestehen soll[48]). Matignon[113a]) bestätigte diese Absorptionsfähigkeit des metallischen Thoriums für Wasserstoff. Bei Rotglut vereinigt sich das Metall unter Aufleuchten mit Wasserstoff. Wasser zersetzt das Hydrid nicht, dagegen entwickelt Salzsäure Wasserstoff. Die Gewichtszunahme beim Hydrieren, sowie die Volumbestimmung des bei der Zersetzung entwickelten Wasserstoffs führt zweifellos zur Formel ThH_4. Der Dissoziationsdruck des Hydrids erreicht schon bei 390° den Atmosphärendruck. Matignon und Delépine[118, 177]).

Thoriumfluorid, $ThF_4 \cdot 4H_2O$. Versetzt man eine Thoriumsalzlösung mit Flußsäure, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der sich spontan in ein schweres weißes Pulver verwandelt; dasselbe Produkt entsteht bei der Einwirkung von Flußsäure auf Thorerdehydrat. Beim Glühen bleibt ThO_2 zurück[3, 10]). Das Thoriumfluorid ist also im Gegensatz zum Zirkoniumfluorid in Flußsäure unlöslich. Auf dieses verschiedene Verhalten gründete Delafontaine[76]) eine quantitative Trennung der beiden Metalle.

Das wasserfreie Thoriumfluorid, ThF_4, erhält man nach Chauvenet[187]) durch Überleiten von HF über wasserfreies Chlorid oder besser Bromid bei 350—400° als weißes, amorphes Pulver.

Ein Thoriumoxyfluorid, $ThOF_2$, entsteht, wenn man das aus Thoriumnitrat mit Silberfluorid gefällte wasserhaltige Fluorid bei 800° in einem Strome wasserfreier HF erhitzt, oder wenn man das Silicofluorid in einem langsamen Wasserstoffstrome zersetzt.

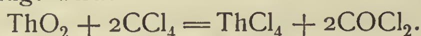
Thoriumdoppelfluoride. Chydenius[10]) erhielt durch Kochen von frischgefälltem Thoriumhydroxyd mit einer konzentrierten Lösung von saurem Kaliumfluorid und Flußsäure ein amorphes unlösliches Pulver $K_2ThF_6 \cdot 4H_2O$ (a); bei Anwendung einer salzsauren Thoriumlösung dagegen das ebenfalls unlösliche Doppelfluorid $KThF_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (b). Neutrales Kaliumfluorid fällte Gemische dieser beiden Salze (c). Diese Angaben werden von Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]) dahin modifiziert, daß das Salz (b) genau der Zusammensetzung $KTh_2F_9 \cdot 6H_2O$ entspricht, während die Analyse des Niederschlags (c) annähernd auf die Formel $KThF_5 \cdot H_2O$ stimmt. Aus einer Schmelze von Thoriumfluorid in überschüssigem Kaliumfluorid wurde nach dem Auslaugen mit Wasser das wasserfreie Salz $KThF_5$ erhalten. Bei der Fällung mit Natrium- und Ammoniumfluorid werden keine Doppelfluoride erhalten, sondern Thoriumfluorid. Saures Rubidiumfluorid fällt das amorphe Salz $RbThF_5 \cdot 3H_2O$.

Thoriumsilicofluorid. Thoriumhydroxyd verwandelt sich nach Cleve[21]) in Berührung mit Kieselflußsäure in ein kristallinisches Pulver, das beim Trocknen über Schwefelsäure wahrscheinlich in ein basisches Salz übergeht.

Thoriumsalzlösungen werden, auch bei Gegenwart von freier Säure, durch Zusatz von Kieselflußsäure oder Natriumsilicofluorid schon in der Kälte vollständig gefällt.

Thoriumchlorid, a) wasserfrei: $ThCl_4$. Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung des wasserfreien Thoriumchlorids besteht in der Fernhaltung jeder Spur Sauerstoff oder Feuchtigkeit zur Vermeidung der Bildung von Oxychlorid.

Die von Berzelius[3, 10, 91]) eingeführte Methode, die auf der Chlorierung eines innigen Gemisches von Thorerde und Kohle im Porzellanrohre beruht, darf heute als durch bequemere und ergiebigere Verfahren verdrängt gelten. Auch die Methode von Smith und Harris[61]), nach der ein Gemisch von Thoriumdioxyd und Phosphorpentachlorid im luftleeren Glasrohre erhitzt wird, worauf man das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert, dürfte wenig zweckmäßig sein. Krüß und Nilson[41, 42]) erhitzten oxydhaltiges metallisches Thorium im Strome von Chlorwasserstoffgas bis zur beginnenden Rotglut*). Hierbei bleibt das dem Metall beigemengte Dioxyd unangegriffen; es wird von dem Chlorid durch Absublimieren des letzteren im Salzsäurestrome unter starker Erhitzung getrennt. — Matignon und Delépine[118, 177]) gewannen das Chlorid durch Einwirkung eines Gasgemenges von Chlor und Kohlenoxyd oder durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachloriddämpfen auf das Oxyd bei Rotglut; man erhält so schnell größere Mengen, doch enthält das Produkt Oxychlorid, ohne daß dadurch die klare Löslichkeit des Chlorids in Wasser beeinträchtigt wird:



$$ThO_2 + 2CCl_4 = ThCl_4 + 2COCl_2.$$

Sehr gute Resultate für die Darstellung im kleineren Maßstabe liefert auch die von Matignon und Bourion[141]) eingeführte Methode, nach der das Dioxyd im Glasrohre in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome erhitzt wird. Das Thoriumchlorid sublimiert hierbei von etwa 800^0 an und setzt sich in Form glänzender Nadeln an die Rohrwandungen an. (Vgl. auch R. J. Meyer und Gumperz[152]).) — Moissan und Martinsen[158]) empfehlen zur Darstellung größerer Mengen des reinen Chlorids ein möglichst metallreiches Carbid zu chlorieren, wie man es durch Einwirkung von Zuckerkohle auf reine Thorerde im elektrischen Ofen erhält. Das Carbid wird im Porzellanrohre mit Chlor behandelt, worauf das Chlor durch Wasserstoff verdrängt und das gebildete Chlorid im Wasserstoffstrome in eine in mehrere Kugeln endigende Vorlage absublimiert wird. Die darauf folgende wiederholte Sublimation geschieht durch Übertreiben des Chlorids aus der ersten in die zweite Kugel im Vakuum. Trotz sorgfältigsten Ausschlusses von Luft und Feuchtigkeit bilden sich kleine Mengen Oxychlorids am Ende des Porzellanrohrs.

Eigenschaften des Thoriumchlorids[41, 42, 158]). Das sublimierte Thoriumchlorid bildet farblose Nadeln oder Prismen, die an der Luft ziemlich beständig sind. Ist das Chlorid unrein, so färbt es sich allmählich grau. Es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentbindung, ebenso in Alkohol und in wasserhaltigem Äther. Trockner Äther löst nur Spuren auf. Das kristallisierte Salz hat die Dichte 4,59. Die Sublimation beginnt im Vakuum zwischen 720 und 750^0. Der Schmelzpunkt liegt bei 820^0. Über die Dampf-

---

*) Das Metall befindet sich hierbei in einem engen Platinrohre innerhalb eines weiteren Glasrohres.

dichte siehe unter „Wertigkeit". Oberhalb 1100° scheint der Dampf zu dissoziieren.

Fluor wirkt auf das Chlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ersatz des Chlors ein; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome auf Rotglut entsteht Oxyd. Mit Schwefeldämpfen beladener Wasserstoff bildet bei Rotglut HCl und ein schwarzes Sulfid, analog entsteht ein Selenid. Phosphordämpfe geben bei Rotglut ein schwarzes Phosphid. Bor und Silicium wirken bei 600° nicht ein, Calcium reduziert bei dieser Temperatur unter Aufglühen[158]).

b) Thoriumchloridhydrate und Thoriumoxychloridhydrate. Nach Cleve[21]) erhält man durch Eindampfen einer durch Umsetzung von Thoriumsulfat mit Bariumchlorid dargestellten wäßrigen Lösung ein in Nadeln kristallisierendes Oktohydrat $ThCl_4 \cdot 8H_2O$. Krüß[78]) gewann das Chlorid mit 7 Mol Wasser aus einer Lösung von Thorerdehydrat in alkoholischer Salzsäure, Rosenheim und Schilling[105]) schreiben jedoch dem so dargestellten Chlorid die Zusammensetzung $ThCl_4 \cdot 9H_2O$ zu. Beide Chloride sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Sättigt man alkoholische Salzsäure mit durch Alkohol entwässertem Thoriumhydroxyd ab, so scheiden sich aus der Lösung über Schwefelsäure feine weiße Nadeln des Oxychlorids $Th(OH)_2Cl_2 \cdot 5H_2O$, und bei nicht vollständiger Absättigung häufig auch Blättchen von $Th(OH)Cl_3 \cdot 7H_2O$ ab. Beide Oxychloride sind in Wasser und Alkohol leicht und unzersetzt löslich. Aus der Mutterlauge kristallisiert das neutrale Chlorid $ThCl_4 \cdot 8H_2O$, welches oft auch als einziges Produkt ohne vorhergehende Oxychloridabscheidung auftritt, falls das gelöste Hydroxyd wasserhaltig ist. Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]). Führt man die Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf ThO_2 nach Matignon und Delépine (s. oben) nur zum Teil durch, so kann man durch Extraktion des gebildeten Produkts mit absolutem Alkohol das kristallisierte Oxychlorid $ThOCl_2$ isolieren. Es nimmt an der Luft 6 Mol Wasser auf[177]).

Additionsverbindungen des Thoriumchlorids. Die Thoriumhalogenverbindungen bilden wie die Halogenide anderer schwach elektroaffiner Elemente mit Ammoniak und organischen Ammoniakderivaten Molekularverbindungen. So hat Matthews[91]) durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von $ThCl_4$ die Verbindung $ThCl_4 \cdot 8NH_3$, die also dem Oktohydrat entspricht, als weißen Niederschlag erhalten, durch Einwirkung von Ammoniak auf festes Chlorid noch bei einer Temperatur von 100° die Verbindung $ThCl_4 \cdot 6NH_3$. Außerdem wurden Additionsverbindungen mit Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Anilin, Toluidin, Pyridin, Chinolin und β-Naphthylamin beobachtet.

Ferner bildet das Thoriumchlorid mit den verschiedensten Klassen sauerstoffhaltiger organischer Körper teils Molekularverbindungen, teils atomistische Verbindungen, die gut kristallisieren:

Mit Alkohol: $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5OH$.

Mit Acetaldehyd: $ThCl_4 \cdot 2CH_3COH$.

Mit Zimtaldehyd: $ThCl_4 \cdot 2C_6H_5(CH)_2 \cdot COH$, gelbe Nadeln.

Mit Aceton: $ThCl_4 \cdot 2CH_3 \cdot COCH_3$.

Mit Benzaldehyd verläuft die Reaktion unter Entwicklung von Salzsäure, indem sich wahrscheinlich ein Thoriumdibenzoyldichlorid $Th(C_6H_5CO)_2Cl_2$ bildet; auch Oxysäureester und Aldehyde reagieren unter Austritt von Salzsäure, so der Salicylsäuremethylester unter Bildung von $ThCl_3OC_6H_4CO_2CH_3$, der Salicylaldehyd unter Bildung von

$ThCl_3OC_6H_4COH$. — Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]), Rosenheim und Levy[149]).

Komplexe Thoriumchloride. Das Thoriumchlorid zeigt wenig Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Berzelius[3]) will ein Kaliumthoriumchlorid in sehr zerfließlichen Kristallen durch Eindampfen von Thoriumchloridlösung mit Kaliumchlorid erhalten haben, und Cleve[21]) schreibt dieser Verbindung die Zusammensetzung $2ThCl_4 \cdot KCl \cdot 18H_2O$ zu. Aus gemischten Lösungen von Thorium- und Ammoniumchlorid erhielt Chydenius[10]) ein Salz $ThCl_4 \cdot 8NH_4Cl \cdot 8H_2O$. Krüß behauptete, daß auf diese Weise nur Oxychloride verschiedener Zusammensetzung entstehen. — Beständig sind dagegen die von Wells und Willis dargestellten Cäsiumdoppelchloride $ThCl_4 \cdot 3CsCl \cdot 12H_2O$ und $ThCl_4 \cdot 2CsCl \cdot 11H_2O$[129, 131]). Wohl charakterisiert ist die von Cleve[21]) dargestellte Platinverbindung $ThCl_4 \cdot PtCl_4 \cdot 12H_2O$, welche gelbe, zerfließliche Kristalle bildet, sowie die Platinoverbindung $2ThCl_4 \cdot 3PtCl_2 \cdot 24H_2O$ Nilsons[24]) (s. a. Nachtrag).

Recht beständig sind die aus alkoholisch-salzsaurer Lösung von Thoriumhydroxyd auf Zusatz von Pyridin oder Chinolin sich ausscheidenden Pyridinium- resp. Chinoliniumchloride



$$(C_5H_5NH)_2ThCl_6 \text{ und } (C_9H_7NH)_2ThCl_6.$$

Rosenheim und Schilling[105]), Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]).

Thoriumbromid, a) wasserfrei, $ThBr_4$: Die Bildungsweisen des Bromids sind analog denen des Chlorids. So erhält man es durch Überleiten von Bromdampf über ein Gemisch von Thoriumdioxyd und Kohle, indem man nach Vollendung der Absorption im Kohlendioxydstrome erkalten läßt[45]). Metallisches Thorium verbrennt im Bromdampfe unter lebhafter Feuererscheinung[28]). Die Bromierung des Carbids bzw. einer an Kohlenstoff armen Metallschmelze führten Moissan und Martinsen in derselben Weise durch wie die Darstellung des Chlorids, indem sie die Bromdämpfe durch Wasserstoff verdrängten, das Bromid im Wasserstoffstrome und schließlich im Vakuum absublimierten[158]). Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei der Darstellung des Chlorids. Bourion[182]) empfiehlt als einfachstes Verfahren die Thorerde zuerst in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Bromwasserstoffstrome, dann im Bromwasserstoffstrome allein zu erhitzen, so daß die Temperatur des Schwefelchlorürs 135° beträgt. — Das sublimierte Bromid bildet durchsichtige farblose Nadeln. In zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, gibt es Brom ab und wird grau. Die Dichte der Kristalle ist 5,62, des geschmolzenen Salzes 5,67. Es beginnt im Vakuum bereits bei 600—620° zu sublimieren. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 725°.

Das Bromid ist hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Thoriumbromidhydrate und Thoriumoxybromide. Aus einer wäßrigen Lösung von Thoriumhydroxyd in Bromwasserstoffsäure kristallisiert nach Jannasch[54]) das Bromid mit 10 Mol H_2O. Moissan und Martinsen[158]) erhielten unter diesen Bedingungen das Oktohydrat $ThBr_4 \cdot 8H_2O$. Dieselbe Zusammensetzung schreiben Lesinsky und Gundlich[79]) dem aus Alkohol kristallisierenden Bromid zu, doch stimmen die Analysen von Rosenheim und Schilling[105]) besser auf die Formel $ThBr_4 \cdot 7H_2O$.

Kocht man eine wäßrige Thoriumbromidlösung ein und trocknet den Rückstand bei 160°, so entsteht das amorphe Oxychlorid $ThOBr_2$[158]). Dasselbe erhielt Bourion[182]), wenn er bei der Darstellung des Bromids (s. oben)

das Schwefelchlorür nur auf 125° erhitzte. Es ist in Wasser leicht löslich. Kristallisierte Oxybromide werden erhalten, wenn man alkoholische Bromwasserstoffsäure mit Thoriumhydroxyd ganz oder teilweise absättigt, und zwar im ersteren Falle $Th(OH)_2Br_2 \cdot 4H_2O$, im letzteren $Th(OH)Br_3 \cdot 10H_2O$. Aus den Mutterlaugen kristallisiert das neutrale Bromid $ThBr_4 \cdot 10H_2O$. Die Salze sind sämtlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]).

Additionsverbindungen des Thoriumbromids. Mit Ammoniak und substituierten Ammoniaken vereinigt sich das Bromid wie das Chlorid zu Additionsverbindungen, z. B. $ThBr_4 \cdot 3NH_3$ (Matthews[91])).

Von Komplexsalzen ist außer einem von Berzelius[3]) angegebenen Kaliumthoriumbromid, dessen Existenz unsicher ist, nur das Pyridiniumsalz $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$ bekannt[105, 139]).

Thoriumjodid. Wasserfreies Thoriumjodid ThJ_4 bildet sich nach Nilson[28]) beim Verbrennen von metallischem Thorium in Joddämpfen. Aus der Lösung von Thoriumhydroxyd in Jodwasserstoffsäure kristallisieren große zerfließliche Kristalle, die sich unter der Einwirkung des Lichts und beim Erhitzen leicht unter Jodabgabe zersetzen[10, 54, 79]). Aus einer in der Kälte mit wasserfreiem Thoriumhydroxyd abgesättigten, ganz frisch dargestellten alkoholischen Jodwasserstoffsäure kristallisiert über Schwefelsäure im Vakuum im Dunkeln und in kühler Umgebung das Oxyjodid $Th(OH)J_3 \cdot 10H_2O$; aus der Mutterlauge scheiden sich langstrahlige Nadeln des neutralen Jodids $ThJ_4 \cdot 10H_2O$ aus[139, 163]).

Thoriumcyan- und Thoriumrhodanverbindungen. Auf Zusatz von Kaliumcyanidlösung zu der Lösung eines Thoriumsalzes fällt ein Teil des Thoriums als Hydroxyd aus. Kaliumferrocyanid fällt einen weißen Niederschlag der Zusammensetzung $ThFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$, während Kaliumferricyanid keine Fällung bewirkt. — Durch doppelte Umsetzung von Bariumplatincyanür mit Thoriumsulfat erhält man eine Lösung, aus der das Thoriumplatincyanür $ThPt_2(CN)_8 \cdot 16H_2O$ in gelbbraunen rhombischen Prismen kristallisiert.

Thoriumrhodanid ist nur in Form von basischen Quecksilberdoppelverbindungen bekannt, die aus der Lösung von Thoriumhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure auf Zusatz von Quecksilbercyanid erhalten werden[28]).

Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$. Thoriumsalze werden durch Ammoniak, Kali- oder Natronlauge in Form des gelatinösen Hydroxyds gefällt. Es ist im Überschusse des Fällungsmittels unlöslich. Als schweres weißes Pulver erhält man es nach Krüß[78]), wenn man das feste Sulfat mit Ammoniak unter Kochen zersetzt. Das Hydroxyd löst sich leicht in Mineralsäuren auf. Alkalicarbonatlösungen lösen es leicht.

Die Lösungswärme des Thoriumhydroxyds in Salpetersäure, bezogen auf 1 Mol ThO_2, beträgt nach Pissarjewski 29 900 cal[115, 116]).

Das Thoriumhydroxyd vermag nicht wie das Zirkoniumhydroxyd mit Basen salzähnliche Verbindungen einzugehen.

Thoriumdioxyd, ThO_2, Thorerde. Das Thoriumdioxyd bleibt beim Glühen des Hydroxyds oder von Salzen mit flüchtigem Säurerest als rein weißes Pulver zurück; doch ist die Struktur desselben je nach der Vorbehandlung eine verschiedene. Während z. B. das durch Glühen des Sulfats gewonnene Oxyd dicht ist, ist das aus dem schmelzenden Nitrat erhaltene leicht flockig und äußert voluminös. (Über das Oxyd aus Oxalat siehe unter „Thoriummetaoxyd".) Direkt aus dem Mineral stellte Troost[51]) die Thorerde

dar, indem er die Kieselsäure aus Thorit oder Orangit durch Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen abdestillierte.

Das spezifische Gewicht des Dioxyds wurde von Nilson[27]) an sorgfältig gereinigtem Material zu 10,220 bei 17° bestimmt. Die älteren Bestimmungen von Berzelius[3]), Bergemann[7]), Chydenius[10]), Nilson und Petterson[25]) schwanken zwischen 9,0 und 9,86 und dürften sich auf unreines Material beziehen.

Die spezifische Wärme ist 0,0548[25, 27]). Im kristallisierten Zustande wurde die Thorerde von Nordenskiöld und Chydenius[9]) durch Schmelzen mit Borax, von Troost und Ouvrard[39]) durch Erhitzen mit Kaliumphosphat erhalten. Die Kristallform der aus der Boraxschmelze erhaltenen mikroskopischen Kristalle wird als tetragonal angegeben, während die Phosphatschmelze reguläre Kristalle liefern soll. Wahrscheinlich gehört die kristallisierte Thorerde dem tetragonalen System an und ist mit ZrO_2, TiO_2 und SnO_2 isomorph, da die Verbindungen des Thoriums eine Reihe von zweifellosen Isomorphiebeziehungen mit den entsprechenden Verbindungen anderer vierwertiger Elemente zeigen. Die Thorerde leuchtet beim Glühen nur dann, wenn sie Spuren von gefärbten Erden, insbesondere von Cer enthält, also nicht vollständig rein ist. In feinster Verteilung, in der Form eines „Auerstrumpfes“ erhitzt, sendet sie ein fahlbläuliches Licht von sehr geringer Leuchtkraft aus. Ebenso ist das Phosphoreszenzlicht unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen nur sehr schwach, wie Crookes[26]) zuerst beobachtet hat. Das geglühte Oxyd okkludiert leicht Gase und ist sehr hygroskopisch. Wie Versuche von R. J. Meyer und Anschütz[180]) ergeben haben, vermag das Thoriumdioxyd Cerdioxyd homogen zu lösen oder chemisch zu binden, wenn die gemischten Nitrate durch Glühen zersetzt werden, und zwar werden im Maximum etwa 7 Proz. CeO_2 aufgenommen; es kommt dies in der Tatsache zum Ausdruck, daß nur das überschüssige, über 7 Proz. vorhandene Cerdioxyd durch Jodwasserstoffsäure nachweisbar ist. (Vgl. unter „Theorie des Gasglühlichts“.)

Das stark geglühte Thoriumdioxyd ist in Säuren fast unlöslich, nur von konzentrierter Schwefelsäure wird es allmählich beim Erhitzen in lösliches Sulfat übergeführt. Ebenso wirkt Schmelzen mit Kalium- oder Natriumbisulfat. Beim Schmelzen mit Alkalikarbonat wird keine Kohlensäure frei. Über die Bildung von kolloidalen Lösungen des Thoriumoxyds siehe den besonderen Abschnitt S. 903.

Thoriummetaoxyd. Das Thoriumdioxyd zeigt eine Art von Isomerie, wie sie auch bei der Zinnsäure und der Zirkonsäure beobachtet worden ist. Während aber die Erscheinung bei diesen beiden Elementen durch die Anwendung der Lehre vom kolloidalen Zustande in ihrem Wesen ziemlich gut aufgeklärt erscheint, fehlt es beim Thoriumdioxyd noch an einer unter demselben Gesichtspunkte unternommenen Untersuchung. Sehr wahrscheinlich handelt es sich auch hier um ganz analoge Vorgänge. Glüht man Thoriumoxalat oder besser aus verdünnter Lösung gefälltes Thoriumhydroxyd bei niedriger Temperatur oder erhitzt man Thoriumoxyd im Wasserstoffstrome und dampft dann das Oxyd mit Salz- oder Salpetersäure ein, so erhält man einen Sirup, der sich in Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. Auch durch Behandeln des Oxyds mit gasförmiger Salzsäure erhält man ein lösliches Produkt. Solche Lösungen enthalten stets wechselnde Mengen Chlor resp. Salpetersäure. Mit Säuren oder durch Neutralsalze werden aus ihnen Niederschläge ausgefällt, die ebenfalls Säure gebunden halten und in Wasser

löslich sind. Dieses Verhalten ist zuerst von Berlin[6]) und von Bahr[18]), später von Cleve[21]) beobachtet und näher untersucht worden, ohne daß die Erscheinung in ihrem Wesen erkannt worden wäre. Jedenfalls ist die von Locke[59]) vertretene Ansicht, daß es sich um reduziertes Thoriumoxyd Th_3O_5 handele, als irrig zurückzuweisen. Sie ist von Stevens[120]) und von Wyrouboff und Verneuil[126, 137]) widerlegt worden. Bemerkenswert ist es ferner, daß in den Lösungen des Thoriummetaoxyds, obwohl sie saure Reaktion zeigen, das Chlor durch Silbernitrat nicht nachweisbar ist[96, 120]). Dieser Umstand schien gegen das Vorhandensein von Chlorionen in der Lösung zu sprechen; trotzdem wollen Wyrouboff und Verneuil nachgewiesen haben, daß die Bildung des „Metaoxychlorids" stattfindet, ohne daß Wasser aus dem Molekül austritt, daß es sich also um Verbindungen $ThO_2 \cdot xHCl$ handele, während Stevens dem widerspricht. — Nach unserer heutigen Auffassung derartiger Vorgänge handelt es sich bei der Überführung des Metathoroxyds in lösliche Form um ein sogenanntes „Anätzen", wodurch kolloidale Lösungen entstehen. Tatsächlich weisen die Metathoroxydlösungen alle Kriterien des kolloidalen Zustandes auf. Daß die Nichtfällbarkeit der chlorhaltigen kolloidalen Lösungen durch Silbernitrat nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf die Abwesenheit von Chlorionen gestattet, ist von Ruer[151]) am Beispiele der kolloidalen chlorhaltigen Lösungen des Zirkonhydroxyds, die sich ebenso verhalten, obwohl sie dissoziiert sind, gezeigt worden. Wahrscheinlich handelt es sich in solchen Fällen um eine spezifische Schutzwirkung des kolloidalen Oxyds, durch die das gebildete Chlorsilber in Lösung gehalten wird.

Bestimmte Vorstellungen über die Konstitution des Thoriummetaoxyds und der Thoriummetasalze haben Wyrouboff und Verneuil*) in ihren zahlreichen Abhandlungen über die „kondensierten Oxyde" entwickelt. Nach ihrer Anschauung entspricht der lösliche Zustand des Thoriumoxyds einem ganz bestimmten Polymerisationsgrade der Oxydmolekel, dessen Zustandekommen durch eine Darstellung bei möglichst niedriger Temperatur begünstigt wird. In dieser Form hat das Oxyd die Fähigkeit, sich mit Säuren durch Anlagerung zu löslichen Verbindungen zu vereinigen. (Siehe die analoge Auffassung über die Natur der Cerioxyde, Bd. III, 1, S. 213.)

Thoriumsuperoxyde. Wenn man eine Lösung von Thoriumacetat oder Thoriumsulfat mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so fällt ein gelatinöser weißer Niederschlag aus, der aus Jodkalium Jod frei macht. Dieser enthält nach Lecoq de Boisbaudran[36]) und nach Cleve[36]) stets Säure gebunden. Ebenso verhält sich die Lösung des Nitrats, wie Wyrouboff und Verneuil[92, 93]) gezeigt haben. Setzt man einen Überschuß von Ammoniak hinzu, so soll ein säurefreies Superoxydhydrat ausfallen, wohingegen Wyrouboff und Verneuil[163]) beobachteten, daß auch in diesem Falle der Niederschlag Salpetersäure gebunden hält, die durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Ammoniak entsteht. Nach Cleves Analysen leitet sich das Superoxydhydrat von einem Peroxyd Th_2O_7 ab, wie Pissarjewski[115, 116, 133]) bestätigt; doch ist dieses sehr unbeständig, gibt allmählich Sauerstoff ab und geht in das beständigere Oxyd ThO_3 über, welches seinerseits längere Zeit unzersetzt bleibt. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird H_2O_2 entwickelt, bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure stark ozonisierter Sauerstoff.

*) Vgl. besonders die letzte zusammenfassende Abhandlung[163]).

Das Superoxydhydrat bildet sich auch bei der Einwirkung von H_2O_2 sowie von Natriumhypochloritlösung auf das Hydroxyd, ebenso auch anodisch bei der Elektrolyse einer alkalischen Natriumchloridlösung, die $Th(OH)_4$ suspendiert enthält[133]. Die Bildung durch Einwirkung von Hypochlorit zeigt, daß dieses Superoxyd nicht als Additionsverbindung $Th(OH)_4 + H_2O_2$ zu betrachten ist, sondern als wahres Superoxyd. Nach Pissarjewski wäre es als Salz der einbasischen Säure Wasserstoffsuperoxyd aufzufassen:



$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4HNO_3.$$

Durch stufenweise Hydrolyse soll dann weiterhin $Th(O_2H)_2(OH)_2$ und $Th(O_2H)(OH)_3$ entstehen. Der mit H_2O_2 und Ammoniak entstehende Niederschlag soll ein Gemisch dieser beiden Hydrolysierungsstufen sein. Dieser Auffassung treten Wyrouboff und Verneuil[163] entgegen, indem sie ausführen, daß wahrscheinlich bei diesen Reaktionen das Thoriumhydroxyd als vierfaches Molekül reagiert und daß dieser Komplex neben Hydroxylgruppen und peroxydiertem Sauerstoff unter allen Umständen auch auf 1 At. Th einen Säurerest enthält.

Die Bildungswärme des Th_2O_7-Hydrats aus ThO_2-Hydrat und Sauerstoff beträgt nach Pissarjewski[116] für $\frac{1}{2}$ Th_2O_7 —21,9 Cal.

Thoriumsulfid. Berzelius[3] erhielt beim Erhitzen von unreinem Thorium im Schwefeldampf ein gelbes Pulver, während Nilson[28] unter denselben Bedingungen ein schwarzes Produkt gewann. Chydenius[10] erhitzte Thoriumdioxyd im Wasserstoffstrome, der mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladen war, auf hohe Temperatur. Das so erhaltene Sulfid der angeblichen Zusammensetzung ThS_2 war schwarz, wurde beim Reiben metallglänzend, war unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und hatte das spez. Gew. 8,29. Bei niedrigerer Temperatur soll ein Oxysulfid $ThS_2 \cdot 2ThO_2$ entstehen. Krüß und Volk[53] konnten jedoch nachweisen, daß eine einheitliche Verbindung auf diese Weise nicht erhalten werden kann, sondern daß kohlenstoffhaltige Gemenge von Thoriumsulfid und Kohlenstoffoxysulfid mit unveränderter Thorerde entstehen.

Weiterhin stellte Krüß[57] fest, daß sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Thoriumhalogenverbindungen bei Luftausschluß ein hellbraunes Produkt bildet, das wahrscheinlich ein Oxysulfid ThOS ist. In reinem Zustande ist es von Hauser[178] durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf sorgfältig getrocknetes, wasserfreies Thoriumsulfat bei mäßiger Rotglut dargestellt worden. Es ist ein hellgelbes Pulver, das sich an der Luft leicht spontan entzündet. — Läßt man nach Duboin[185] H_2S auf ein Gemisch von Thoriumchlorid mit einem Überschuß von Natriumchlorid bei Rotglut einwirken, so entsteht Thoriumsulfid ThS_2 neben Oxysulfid ThOS. Man trennt die größeren braunen Kristalle des ersteren von den gelben des letzteren durch Sieben und behandelt das durchgesiebte rohe Oxychlorid behufs völliger Reinigung bei 40° mit Salpetersäure, die das neutrale Sulfid leicht herauslöst. ThS_2 bildet dunkelbraune Blättchen; Dichte bei 0° ungefähr 6,7. ThOS ist, auf diese Weise dargestellt, ein orangegelbes, kristallinisches Pulver. Dichte bei 0° 8,42.

Thoriumborid. Erhitzt man Thoriumoxyd mit der zur völligen Reduktion erforderlichen Menge Bor im elektrischen Ofen mit einem Strome von 700 Amp., so erhält man eine hellbronzefarbene Schmelze, die gepulvert und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Der Rückstand ist ein metallisches,

kristallinisches gelbliches Pulver ThB_4 vom spez. Gew. 7,5 bei 15°. Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze ein, Salpetersäure löst dagegen schon in der Kälte. Borreichere Schmelzen hinterlassen nach der Behandlung mit Salzsäure neben dem Borid ThB_4 ein nichtkristallinisches Borid ThB_6 von rotvioletter Färbung, das von dem ersteren durch Extrahieren mit konzentrierter Salzsäure getrennt werden kann. Sein spez. Gew. ist ungefähr 6,4 bei 15°. — Binet de Jassoneix[159]). Wedekind und Fetzer[162]) konstatierten, daß zum Schmelzen der Boride überaus hohe Temperaturen erforderlich sind.

Thoriumnitrid. Chydenius[10]) hat zuerst die Existenz eines Thoriumnitrids nachgewiesen, indem er ein Gemisch von Thorium- und Ammoniumchlorid im Salzsäurestrome glühte und ein weißes stickstoffhaltiges Pulver erhielt; auch beim Erhitzen des Carbids im Ammoniakstrom entsteht Nitrid. Moissan und Étard[66, 77]). Matignon[114]) beobachtete ferner, daß beim Erhitzen eines Gemisches von Thoriumoxyd und Magnesium oder Aluminium im Stickstoffstrome das Gas lebhaft absorbiert wird. Zur Darstellung wurde metallisches Thorium im Stickstoffstrome hoch erhitzt. Das erhaltene Nitrid hat die Zusammensetzung Th_3N_4; es ist ein kastanienbraunes Pulver, welches Wasser im Sinne der Gleichung



$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$$

zersetzt. Matignon und Delépine[118, 177]).

Thoriumcarbid, ThC_2. Troost[50]) erhielt zuerst unreines Carbid bei seinen Versuchen, metallisches Thorium durch Einwirkung von Kohle auf ThO_2 im elektrischen Ofen darzustellen. Ein reines Produkt erhält man nach Moissan und Étards[66, 77]) Vorschrift: 72 g ThO_2 und 6 g Kohle werden aufs innigste gemischt, im elektrischen Ofen mit einem Strome von 50 Volt und 900 Amp. erhitzt. Man erhält eine kristallinische Masse, in der gelbe, mikroskopische Kristalle erkennbar sind. Das spez. Gew. ist 8,96 bei 18°. Verdünnte Säuren wirken energisch ein. Wasser zersetzt bereits in der Kälte, wobei Acetylen (47—48 Proz.), Methan (27—31 Proz.), Äthylen (ca. 5 Proz.) und Wasserstoff (16—18 Proz.) entwickelt werden.

In Sauerstoff verbrennt das Carbid mit schwachem Glühen. Ein kohlenstoffärmeres Produkt erhielten Moissan und Étard bei Einhaltung anderer Verhältnisse zwischen Oxyd und Kohle (fonte de Thorium). Siehe unter Metall. Diese kohlenstoffarmen Gemische von Metall und Carbid sind ein sehr brauchbares Ausgangsprodukt zur Darstellung der Halogenverbindungen des Thoriums.

Thoriumsilicid, $ThSi_2$. Thorerde wird durch Silicium im elektrischen Ofen unter Bildung eines Silicids reduziert, doch bleibt ein Teil des Oxyds unangegriffen.

Einen vollständigen Umsatz erreicht man durch Erhitzen von metallischem Thorium mit Aluminium im Vakuum auf 1000°. Am besten werden im Magnesiatiegel 15 g Thoriumkaliumfluorid mit 60 g Siliciumkaliumfluorid und 50 g Aluminium auf 1200° erhitzt. Man erhält einen Aluminiumregulus, der mit den quadratischen Blättchen des Siliciums durchsetzt ist. Letztere bleiben nach der Behandlung mit Kalilauge zurück. Dichte 7,96 bei 16°. — Hönigschmid[168]), Wedekind und Fetzer[162]).

Thoriumchlorat, Thoriumbromat, Thoriumjodat und **Thoriumperchlorat** sind von Cleve[21]) dargestellt worden; es sind wenig charakteristische Verbindungen, die noch einer näheren Untersuchung bedürfen.

Thoriumsulfat. Das Thoriumsulfat zeigt die auch für die Sulfate der Ceriterdengruppe so außerordentlich charakteristischen Eigenschaften in noch ausgeprägterem Maße. (Vgl. Bd. III, 1, S. 150.) Wird Thoriumdioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und der Überschuß der Säure verdampft, oder entwässert man eines der kristallisierten Hydrate des Thoriumsulfats, so erhält man Thoriumsulfatanhydrid $Th(SO_4)_2$. Dieses löst sich in eiskaltem Wasser bei starkem Rühren allmählich auf, und zwar kann man auf diese Weise bei 0^0 ungefähr eine 25proz. Lösung herstellen. Eine solche Lösung befindet sich aber bei allen Temperaturen von 0—100^0 im labilen Zustande, d. h. sie scheidet entweder nach Impfung oder spontan die für die betreffende Temperatur stabilen Sulfathydrate ab, und zwar ist nach den Untersuchungen von Bakhuis-Roozeboom[47]) vom kryohydratischen Punkte an — wenig unterhalb 0^0 — bis 43^0*) das Enneahydrat, oberhalb dieses Umwandlungspunktes das Tetrahydrat neben Lösung und Dampf im stabilen Gleichgewicht. Daneben sind noch andere Hydrate bekannt, deren Existenzbedingungen weniger gut definiert sind.

Äußerst charakteristisch ist nun gerade für die Thoriumsulfathydrate das Auftreten sehr beständiger metastabiler Phasen, beständig selbst in Berührung mit der für die betreffende Temperatur stabilen Phase; d. h. die Gleichgewichte stellen sich unter Umständen infolge der sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit mit äußerster Langsamkeit ein. Hieraus erklärt es sich z. B., daß häufig in demselben Temperaturgebiet bald das stabile Enneahydrat, bald das labile Oktohydrat erhalten wird. Solche Verhältnisse können einen Widerspruch mit den klaren Forderungen der Phasenlehre vortäuschen. Tatsächlich hat Wyrouboff[119]) diese Erscheinungen unter Zugrundelegung einer den geltenden Auffassungen widersprechenden Theorie in anderer Weise zu interpretieren versucht**).

a) Anhydrid. In völlig neutralem Zustande kann man das Anhydrid nur durch Entwässerung des Okto- oder Enneahydrats bei 400^0 erhalten[41, 152]). Erhitzt man Thoriumdioxyd mit Schwefelsäure oder dampft man selbst eine mit Schwefelsäure versetzte Thoriumsalzlösung ein und erhitzt den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz, so enthält er stets geringe Mengen basischen oder sauren Salzes. Das spez. Gew.[41]) ist bei 17^0 4,2252, die spezifische Wärme[25]) 0,0972. Die SO_3-Tension (genauer die Tension von $SO_3 + SO_2 + O$ im gegenseitigen Gleichgewicht) im wasserfreien Thoriumsulfat hat L. Wöhler[183]) bei folgenden Temperaturen t^0 bestimmt:

t	575^0	610^0	660^0	698^0	720^0	755^0	785^0
p mm Hg	16	32	44	80	144	198	344

Über die Löslichkeit in Wasser s. oben. Thoriumsulfat ist ebenso wie seine Hydrate leicht löslich in Ammoniumacetatlösung (Urbain[67])).

Thoriumhydrosulfat, saures Thoriumsulfat, $H_2Th(SO_4)_3$. Fällt man eine kalt gesättigte Lösung des Anhydrids mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt den Niederschlag unter Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man feine Nadeln des sauren Sulfats, die durch Erhitzen im Vakuum auf 130^0

*) Nach Dawson und Williams[100]) 47^0.

**) Siehe die Ausführungen bei J. Koppel: Die Chemie des Thoriums[128]), S. 343.

von überschüssiger Schwefelsäure befreit werden. Brauner und Picek[140]). Durch Schmelzen des Thoriumhydroxyds mit Natriumbisulfat und Auslaugen mit Wasser erhält man nach Manuelli und Gasparinetti[138]) ein anderes Hydrosulfat $2Th(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

b) Enneahydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$. Nach Roozeboom kristallisiert das Enneahydrat aus der Sulfatlösung zwischen 0° und 43°. Es bildet monokline, glänzende Prismen. Kristallographisch untersucht wurde die Verbindung von Marignac[15]), Nordenskiöld[16]), Topsoë[21]), Rammelsberg[40]), Fock[107]), Wyrouboff[122]) und Kraus[123]); sie kristallisiert monoklin und ist isomorph mit dem entsprechenden Uranosulfat $U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$. — Die Löslichkeit wurde von Demarçay[33]), Roozeboom[47]) und von Wyrouboff[122]) bestimmt. Die Werte seien hier nach der von Koppel[128]) gegebenen Zusammenstellung aufgeführt:

100 Teile Wasser lösen bei t° g $Th(SO_4)_2$

t	Demarçay	Roozeboom	Wyrouboff
0°	0,88	0,74	—
10°	1,02	0,98	—
11°	—	—	0,95
20°	1,25	1,38	—
27°	—	—	1,67
30°	1,85	1,995	—
32°	—	—	2,08
40°	2,83	2,998	—
44°	—	—	3,02

c) Oktohydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Die Bildungsbedingungen des Okto- und des Enneahydrats sind bisher nicht mit Sicherheit festgelegt. Beide kristallisieren scheinbar unter denselben Umständen; nach Roozeboom ist das Oktohydrat im Temperaturintervall 0—100° labil, während nach Wyrouboff[122]) stets das Oktohydrat kristallisiert, wenn man zwischen 20 und 47° kristallisieren läßt, und zwar zwischen 20 und 30° gemischt mit etwas Enneahydrat*). Zur Darstellung des Oktohydrates wird am besten eine stark konzentrierte Lösung des Chlorids oder Nitrats bei etwa 20° mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure versetzt; das Salz scheidet sich dann fein kristallinisch aus. Die Kristalle sind monoklin, denen des Enneahydrats sehr ähnlich.

100 Teile H_2O lösen bei t° g $Th(SO_4)_2$**)

0°	12°	15°	25°	27°	44°	45°	
—	1,17	—	—	1,86	—	3,59	Wyrouboff
1,00	—	1,38	1,85	—	3,71	—	Roozeboom

d) Hexahydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wurde nur als Zufallsprodukt beim Auskristallisieren aus schwach schwefelsaurer Lösung erhalten, es ist in den Gebieten des 9- und des 4-Hydrats labil.

e) Tetrahydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, kristallisiert bei Temperaturen oberhalb 47° in sehr feinen, schwerlöslichen Nadeln; es ist isomorph[49]) mit dem Uranosulfat $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

*) Diese Angabe von Wyrouboff stimmt mit den Erfahrungen von Krüß und Nilson[41]) und von R. J. Meyer und Gumperz[152]) überein.

**) Zusammenstellung nach Koppel[128]).

100 g H_2O lösen bei t^0 g $Th(SO_4)_2$ *)

50°	55°	60°	70°	75°	95°	
—	1,94	—	—	1,32	0,71	Demarçay
2,54	—	1,634	1,09	—	—	Roozeboom

Die Löslichkeit ist also eine mit der Temperatur fallende. Erhitzt man die Lösung des Salzes auf 100°, so tritt Trübung unter Abscheidung eines basischen Salzes ein. Wyrouboff schreibt dem 4-Hydrat einen Wassergehalt von $4^1/_2$ Mol zu und hat beobachtet, daß die Hydrolyse bereits oberhalb 50° einsetzt.

Die Existenz eines Trihydrats ist nach Roozeboom zweifelhaft.

f) Dihydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Das stabile Existenzgebiet dieses Hydrats liegt oberhalb 100°. Es entsteht nach Roozeboom durch Entwässerung der höheren Hydrate bei 110°.

Basische Thoriumsulfate. Beim längeren Erhitzen des Tetrahydrats mit Wasser soll sich nach Demarçay[33]) das unlösliche basische Salz $ThOSO_4 \cdot 2H_2O$ bilden.

Komplexe Thoriumsulfate. Berzelius[3]) erhielt durch Zusatz von Kaliumsulfat zu der Lösung von Thoriumsulfat das schwerlösliche, aus heißem Wasser umkristallisierbare Salz $K_4Th(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (kristallographische Untersuchung siehe bei Wyrouboff[122])), während Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]) es nur in wasserfreiem Zustande darstellen konnten. Außerdem beschreibt Chydenius noch ein Salz der Zusammensetzung $K_8Th(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$.

Ein leicht lösliches Natriumsalz, $Na_2Th(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ stellte Cleve dar, Rosenheim[139]) dagegen konnte nur Hydrate mit 12 und 4 Mol H_2O gewinnen; das letztere verliert das Wasser bei 125°. Die verhältnismäßig leichte Löslichkeit der Natriumdoppelsulfate unterscheidet das Thorium von den Ceriterden.

Wasserfreies Ammoniumsalz, $(NH_4)_4Th(SO_4)_4$, wurde von Cleve erhalten, während Rosenheim dasselbe Salz mit 2 Mol H_2O darstellte und bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniumsalz die Verbindung $(NH_4)_8Th(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$ erhielt. — Ferner haben Manuelli und Gasparinetti[138]) die beiden Doppelsalze $Rb_2Th(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ und $Cs_2Th(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ in schwer löslichen Kristallen dargestellt.

Thoriumsulfit. Durch Lösen von Thoriumsulfat in wäßriger schwefliger Säure erhielt Cleve[21]) das normale Sulfit $Th(SO_3)_2 \cdot H_2O$ als weißen Niederschlag beim Erwärmen der Lösung. Die Beobachtung von Chavastelon[109]), daß Thoriumsalze in überschüssigem Alkalisulfit löslich sind (vgl. Abscheidung und Reindarstellung des Thoriums), ist von Großmann[154]) weiter verfolgt worden. Aus der Lösung des Thoriumnatriumsulfits scheidet sich ein basischer Komplex $Th_2(OH)_2(SO_3)_3 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot xH_2O$ als weißes Pulver ab. Neutrales Kaliumsulfit ergibt unter gleichen Bedingungen das basische Doppelsalz $Th(OH)_2SO_3 \cdot 2K_2SO_3 \cdot 10H_2O$.

Fällt man konzentrierte Lösungen von Thoriumnitrat mit schwefliger Säure, so fällt das basische Sulfit $Th_2(OH)_2(SO_3)_3 \cdot 37(?!)H_2O$ aus. Thoriumhydroxyd löst sich sehr schwer in schwefliger Säure auf.

*) Zusammenstellung nach Koppel[128]).

Thoriumselenit, $Th(SeO_3)_2 \cdot H_2O$, ist ein unlöslicher, weißer Niederschlag[21]); saure Selenite $2ThO_2 \cdot 7SeO_2 \cdot 16H_2O$ und $ThO_2 \cdot 5SeO_2 \cdot 8H_2O$ hat Nilson[23]) durch Behandeln des erstgenannten Niederschlags mit seleniger Säure erhalten.

Thoriumselenat, $Th(SeO_4)_2 \cdot 9H_2O$, ist in Wasser wenig löslich, kristallisiert monoklin und ist isomorph mit dem entsprechenden Sulfat[21]). Beim Abkühlen der Lösung dieses Salzes in Natriumselenatlösung kristallisiert das Oktohydrat $Th(SeO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Es soll mit dem Enneahydrat vollkommen isomorph sein*). Rosati[179]).

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$. Aus der Lösung von Thoriumhydroxyd in Salpetersäure kristallisieren große, sehr hygroskopische Tafeln[3, 21]), die 12 Mol Kristallwasser enthalten. Fuhse erhielt beim Kristallisieren der wäßrigen Nitratlösung in der Wärme ein Nitrat mit 6 Mol Wasser[81]). Aus stark salpetersaurer Lösung gewann Brauner[90]) das Nitrat mit 5 Mol H_2O. — Thoriumnitrat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die verdünnte wäßrige Lösung scheidet mit der Zeit basisches Salz ab. Das im Handel befindliche Produkt ist kein chemisch definiertes Hydrat, sondern wird durch Eindampfen der Lösung bis zu einem bestimmten Wassergehalte des Rückstands — gewöhnlich ungefähr 4 Mol — gewonnen. Dieses Nitrat enthält meist etwas Sulfat, entweder von der Darstellung herrührend oder als absichtlichen Zusatz.

Beim Glühen des Handelsprodukts bläht es sich zu sehr voluminösen, wurmähnlichen Gebilden auf, und das Oxyd bleibt als eine schneeflockenartige, sehr leichte Masse in feinster Verteilung zurück. Die Gasglühlichtindustrie sieht diese Eigenschaft des Nitrats mit als ein Kriterium für die gute Qualität des Produkts an. Über die Reinheitsprüfung siehe unter „Abscheidung und Reindarstellung".

Komplexe Thoriumnitrate. Von R. J. Meyer und Jacoby[110, 124]) sind eine größere Reihe gut kristallisierender Doppelnitrate des Thoriums durch Kristallisation aus mehr oder weniger stark salpetersaurer Lösung dargestellt worden. Einige davon sind von Geipel[136]) kristallographisch untersucht worden. Im folgenden werden nur die Formeln, nach den verschiedenen Typen geordnet, aufgeführt:

1. $K_3H_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$
2. $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$
   $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$
   $KTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$
3. $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$
   $K_2Th(NO_3)_6$
   $Rb_2Th(NO_3)_6$
   $Cs_2Th(NO_3)_6$
4. $MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
   $ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
   $NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
   $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
   $MnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$

Bemerkenswert ist die völlige Analogie, die die unter 3. und 4. aufgeführten Verbindungen in ihrer Zusammensetzung mit den entsprechenden Doppelnitraten des vierwertigen Cers zeigen (vgl. Bd. III, 1, S. 216).

---

*) Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, daß tatsächlich keine wahre Isomorphie besteht, sondern daß die Formen des 8- und des 9-Hydrats nur sehr ähnlich sind, wie das auch bei den entsprechenden Sulfaten der Fall ist.

Thoriumphosphit, $Th(HPO_3)_2 \cdot 3H_2O$, fällt mit phosphoriger Säure als amorpher Niederschlag, der in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist[101]).

Thoriumhypophosphit, $Th(H_2PO_2)_4$. Setzt man zu einer Lösung von Thoriumnitrat unterphosphorige Säure, so scheidet sich ein feinkristallinischer Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich, in konzentrierten Säuren löslich ist[101]).

Thoriumsubphosphat, $ThP_2O_6 \cdot 11H_2O$, fällt aus Thoriumlösungen mit Unterphosphorsäure oder Natriumsubphosphat als amorpher Niederschlag aus, der in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist[101]).

Thoriumphosphate. Thoriumsalzlösungen werden durch Phosphorsäure oder Alkaliphosphate annähernd vollständig in Form voluminöser flockiger oder schleimiger Niederschläge gefällt, die in konzentrierterer Säure und auch in Alkalicarbonaten löslich sind; aus der sauren Lösung fallen sie beim Verdünnen und Erwärmen wieder aus. Ob unter diesen Umständen eine Hydrolyse des Phosphats eintritt, ist noch nicht untersucht worden. Es wäre dies im Hinblick auf die sogenannte „Phosphatmethode" bei der Darstellung des Thoriums aus dem Monazitsande von großem Interesse.

a) Neutrales Phosphat, $Th_3(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, fällt nach Cleve[21]) als voluminöser Niederschlag beim Zusatz von Dinatriumphosphat zu einer Thoriumnitratlösung. Wie Volck[58]) später feststellte, sind alle Fällungen, die man auf diese Art mit Natriumphosphaten erhält, natriumhaltig und haben wechselnde Zusammensetzung.

b) Saures Salz, $ThH_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$, fällt nach Cleve und nach Volck aus einer Thoriumchloridlösung auf Zusatz von Phosphorsäure aus.

c) Pyrophosphat, $ThP_2O_7 \cdot 2H_2O$, bildet sich wie b) bei Zusatz von Pyrophosphorsäure oder Natriumpyrophosphat.

d) Metaphosphat, $Th(PO_3)_4$, wurde von Troost[38]) aus einer Schmelze von Thoriumchlorid in Metaphosphorsäure in Form von rhombischen, in Wasser unlöslichen Kristallen gewonnen.

Dasselbe Salz stellte Johnsson[46]) dar.

Komplexe Thoriumphosphate wurden durch Zusammenschmelzen von Thoriumdioxyd, Thoriumphosphat oder Thoriumchlorid mit Alkaliortho-, -pyro- oder -metaphosphaten von Troost und Ouvrard[39, 43, 45]) dargestellt. Diese Verbindungen bleiben beim Auswaschen der Schmelzen mit Wasser in kristallisiertem Zustande zurück.

1. $K_2O \cdot 4ThO_2 \cdot 3P_2O_5$, weißes Kristallpulver, in Säuren unlöslich, aus der Schmelze mit Kaliummetaphosphat.

2. $K_2O \cdot ThO_2 \cdot P_2O_5$, aus der Schmelze mit Kaliumpyrophosphat; in HNO_3 löslich.

3. $6K_2O \cdot 3ThO_2 \cdot 4P_2O_5$, hexagonale Blättchen, aus der Schmelze mit Kaliumorthophosphat.

4. $Na_2O \cdot 4ThO_2 \cdot 3P_2O_5$, Prismen, in Säuren unlöslich, aus der Schmelze mit Natriummetaphosphat.

5. $5Na_2O \cdot 2ThO_2 \cdot 3P_2O_5$, aus der Schmelze mit Natriumpyrophosphat.

6. $Na_2O \cdot ThO_2 \cdot P_2O_5$, aus der Schmelze von $ThCl_4$ mit Natriumpyrophosphat.

Schmilzt man Natriumorthophosphat unter Zusatz von Natriumchlorid als Flußmittel, so erhält man dieselben Komplexe wie mit Natriumpyrophosphat.

7. $2Na_2O \cdot ThO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot 2H_2O$ stellte Cleve durch Kristallisation einer Lösung des Pyrophosphats $ThP_2O_7 \cdot 2H_2O$ in siedendem Natriumpyrophosphat dar.

Thoriumarsenat. Arsensäure fällt aus Thoriumsalzlösungen einen weißen, flockigen Niederschlag[3]).

Thoriumcarbonat. Aus Thoriumsalzlösungen fallen mit Alkalicarbonat zunächst basische Niederschläge aus, die sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder auflösen. Ein neutrales Carbonat des Thoriums ist nicht bekannt.

Komplexe Thoriumcarbonate. Setzt man zu einer Thoriumsalzlösung tropfenweise Natriumcarbonatlösung, solange sich der Niederschlag wieder löst, und fällt dann die Lösung mit Alkohol, so erhält man ein Kristallpulver der Zusammensetzung $Na_6Th(CO_3)_5 \cdot 12H_2O$[21]); dieses Doppelcarbonat kann durch Waschen mit eiskaltem Wasser von Natriumcarbonat befreit werden. In besserer Ausbeute gewinnt man es, wenn man Thoriumhydroxyd in eine schwach erwärmte Natriumbicarbonatlösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure einträgt, und dann mit Alkohol fällt. Es bildet große prismatische Kristalle.

Auf analoge Weise wird das Kaliumsalz $K_6Th(CO_3)_5 \cdot 10H_2O$ und das Ammoniumsalz $(NH_4)_2Th(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ erhalten. Die Lösungen dieser Salze in Wasser zersetzen sich beim Verdünnen und Erwärmen unter Abscheidung des Hydroxyds. Ein Thalliumsalz $Tl_6Th(CO_3)_5$ fällt als kristallinisches Pulver aus der Thoriumammoniumcarbonatlösung auf Zusatz eines Thallosalzes aus[139]).

Die Löslichkeit der Thoriumverbindungen — auch des Oxalats — in Ammonium- und Natriumcarbonatlösungen bildet die Grundlage für eine sehr wirksame Trennung des Thoriums von den Ceriterden, deren Natrium- und Ammoniumdoppelcarbonate fast unlöslich sind. (Vgl. Bd. III, 1, S. 151.)

Thoriumsilicate. Über die natürlichen Silicate des Thoriums siehe unter „Vorkommen". Künstliche Silicate sind von Troost und Ouvrard[44, 45]) durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Thoriumdioxyd gewonnen worden. Sie beschreiben die beiden Verbindungen $ThSiO_4$ und $ThSi_2O_6$.

Thoriumchromat. Behandelt man Thoriumhydroxyd mit konzentrierter wäßriger Chromsäure, so setzt es sich zu einem gelben Chromat um; verdünntere Chromsäure löst das Hydroxyd, und es kristallisiert aus der Lösung beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur das Salz $Th(CrO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Erhitzt man es, so gehen bei 120^0 2 Mol H_2O fort, das dritte Mol erst bei 180^0. Versetzt man eine siedende Lösung von Thoriumnitrat mit einer Kaliumchromatlösung, so fällt $Th(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ kristallinisch aus. Muthmann und Baur[111]) benutzten diese Fällung, um käufliches Thoriumnitrat in Form des Chromats zu fraktionieren, wobei sich die Verunreinigungen an Yttererden in den letzten Fraktionen konzentrierten. Versetzt man eine Lösung von Thoriumnitrat (1 Mol) mit Kaliumchromat (3 Mol), so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder, und es scheidet sich aus der Lösung ein goldgelber Niederschlag eines basischen Chromats $Th(OH)_2CrO_4$ ab. Palmer[60]), Haber[83]).

Thoriumvanadat. Die Vanadate des Thoriums sind von Volck[88]) untersucht worden. Durch doppelte Umsetzung von Thoriumchlorid mit Ammoniumvanadat wird ein gelber Niederschlag erhalten von der Zusammensetzung $ThO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 6H_2O$. Dieses Vanadat ist in Säuren leicht löslich. Ältere abweichende Angaben von Cleve[21]) sind nach Volck irrtümlich.

Thoriummolybdat, Thoriumwolframat. Thoriumsalze werden durch Molybdate wie durch Wolframate gefällt.

Thoriumsilicowolframate. Die Silicowolframate des Thoriums sind von Wyrouboff[70, 180a]) in bezug auf ihre Zusammensetzung und ihre kristallographischen Eigenschaften zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht worden. Sie werden im Zusammenhange mit den „komplexen Säuren" behandelt werden.

Salze organischer Säuren.

Thoriumformiat, $Th(CHO_2)_4 \cdot 3H_2O$. Thoriumhydroxyd löst sich in Ameisensäure. Das Formiat kristallisiert in farblosen Tafeln[3, 10, 21]). Kocht man eine verdünnte Thoriumsalzlösung mit Natriumformiat, so fällt ein mikrokristallinischer Niederschlag eines basischen Formiats $Th(OH)_2(CHO_2)_2$ aus. Haber[83]).

Thoriumacetat, $Th(H_3C_2O_2)_4$, entsteht beim Lösen von Thoriumhydroxyd in Essigsäure, beim Lösen des Sulfats in Ammoniumacetat[67]), beim Behandeln des Chlorids mit Essigsäure. Es scheidet sich aus der Lösung in feinen Nadeln ab[3, 10, 21]). Kocht man eine Thoriumsalzlösung mit Natriumacetat, so scheidet sich ein basisches Salz, $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$, als feinkörniger Niederschlag ab. Haber[83]).

Thoriumoxalat, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Thoriumsalze werden durch Oxalsäure quantitativ gefällt. Die Fällung ist auch aus ziemlich stark sauren Lösungen vollständig, jedoch nur, wenn das Thorium einigermaßen rein ist; bei Gegenwart von viel Ceriterden ist die gemischte Fällung bedeutend löslicher in Säuren. Der Niederschlag enthält, wie Brauner[90]) angibt, im lufttrockenen Zustande 6 Mol Wasser. Die Struktur des Niederschlags ist, je nach den Fällungsbedingungen, sehr verschieden. Aus schwach saurer Lösung gefällt, ist er sehr fein verteilt und schwer filtrierbar, während er sich nach längerem Erwärmen in stark saurer Flüssigkeit gut absetzt. Wie Brauner gezeigt hat, wird das Thoriumoxalat im Gegensatz zu den Oxalaten der Cerit- und Yttererden von konzentrierter Salpetersäure nicht oxydiert, wohl eine Folge seiner überaus geringen Löslichkeit; Brauner hat auf diese Verschiedenheit des Verhaltens eine wirksame Trennungsmethode gegründet[90]). Wie die anderen Salze des Thoriums, so löst sich auch das Oxalat in Alkalicarbonatlösungen auf und wird aus solchen Lösungen durch Übersättigen mit Säuren wieder ausgefällt. In sehr starker Salzsäure löst es sich; beim Eindampfen kristallisiert ein Thoriumoxalatchlorid, $3Th(C_2O_4)_2 \cdot ThCl_4 \cdot 10H_2O$, aus. Wyrouboff[102]).

Komplexe Thoriumoxalate. Durch Absättigung einer siedenden Kaliumoxalatlösung mit Thoriumoxalat erhielt Cleve[21]) eine Verbindung $K_4Th(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$ in harten weißen Krusten; analog stellten Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]) ein Natriumsalz $Na_4Th(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$ dar. Bei dieser Darstellung kristallisieren die ersten Anschüsse stets gemischt mit Alkalioxalat aus.

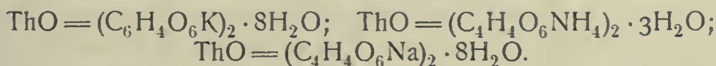
Die Ammoniumthoriumoxalate sind von Brauner[86, 90]) sehr eingehend untersucht worden. — Löst man Thoriumoxalat in einem Überschusse von Ammoniumoxalat, so kann aus solcher Lösung entweder das Salz $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$ oder dasselbe Doppeloxalat mit $4H_2O$ kristallisieren; ersteres scheidet sich vorzugsweise aus übersättigten Lösungen aus. Außer-

dem erhält man unter Umständen das Salz $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5 \cdot 7H_2O$ entweder amorph-kolloidal oder in kleinen Kristallen. Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Thoriumammoniumoxalatlösung wird ein saures Oxalat $Th_2H_2(C_2O_4)_5 \cdot 9H_2O$ gefällt.

Wie Brauner ausführt, besteht in Lösungen von Thoriumoxalat in Ammoniumoxalat ein kompliziertes hydrolytisches Gleichgewicht, das sich mit der Konzentration der Lösung und den relativen Massen der gelösten Salze verschiebt, so daß die Lösung, je nach ihrem Hydrolysierungszustande, sehr verschiedene Molekel- bzw. Ionengattungen enthalten kann.

Thoriumtartrat. Setzt man eine Weinsäurelösung zu einer Thoriumsalzlösung tropfenweise zu, so wird der erstgebildete Niederschlag wieder aufgelöst und erst ein Überschuß von Weinsäure wirkt fällend. Cleve[21]) fand für das aus der Lösung beim Verdunsten abgeschiedene Tartrat die Zusammensetzung $Th_3(OH)_4(C_4H_4O_6)_4 \cdot 5H_2O$; während Haber, der den Niederschlag untersuchte, 22 Mol H_2O annimmt[83]). Rosenheim[139]) faßt dieses Tartrat als das Thoriumsalz der komplexen Thoriumdiweinsäure auf, im Sinne der Formel $[ThO(C_4H_4O_6)_2]_2Th \cdot 22H_2O$.

Durch Absättigung einer siedenden Weinsteinlösung mit Thoriumhydroxyd erhielt Cleve einen Komplex $K_2Th(C_4H_4O_6)_3$, dessen Lösung mit Alkalien nicht gefällt wird. — Rosenheim, Samter und Davidsohn[139]) stellten dagegen fest, daß beim Absättigen von Alkalibitartraten mit Thoriumhydroxyd basische, gut kristallisierte Tartrate entstehen, nämlich:



$$ThO{=}(C_6H_4O_6K)_2 \cdot 8H_2O; \quad ThO{=}(C_4H_4O_6NH_4)_2 \cdot 3H_2O;$$
$$ThO{=}(C_4H_4O_6Na)_2 \cdot 8H_2O.$$

Die Nichtfällbarkeit des Thoriums mit Alkalien in den Lösungen dieser Salze läßt darauf schließen, daß das Thorium hier den Bestandteil eines komplexen Ions bildet. Hiermit steht im Einklang die sehr erhebliche Änderung des spezifischen Drehungsvermögens, die die Weinsäure in alkalischen, thoriumhaltigen Lösungen erleidet, jedoch tritt ein Maximum der Drehungssteigerung nicht bei dem Verhältnis 1 Mol ThO_2 : 2 Weinsäure auf, wie es die Zusammensetzung der oben aufgeführten Salze erwarten läßt, sondern bei einem Verhältnis von 1 Mol ThO_2 : 1 Mol Weinsäure. Die diesem Verhältnis entsprechenden komplexen thoriummonoweinsauren Salze lassen sich aus einer Lösung, die Thoriumnitrat und Weinsäure zu gleichen Molekülen enthält, durch Auflösen des ausfallenden Tartrats in 8 Mol Alkali gewinnen, nämlich: $K_2(ThO)C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ und $(NH_4)_2(ThO)C_4H_4O_6$. — Über die komplexen Thoriumtartrate siehe ebenfalls bei Rosenheim, Samter und Davidsohn.

Thoriumacetylacetonat, $Th(C_5H_7O_2)_4$. Diese von Urbain[67]) entdeckte Verbindung wird durch Einwirkung von Acetylaceton auf Thoriumhydroxyd oder von Natriumacetylaceton auf Thoriumsalze dargestellt. Am besten verfährt man (W. Biltz[143, 145])) derart, daß man 20 g Thoriumnitrat in 150 g Wasser löst und 20 g frisch destilliertes, in möglichst wenig Ammoniak und Wasser gelöstes Acetylaceton zufügt. Dieses Gemisch wird mit wenig Ammoniak gefällt und die Fällung aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 171°. In alkoholischer Lösung nimmt die Verbindung NH_3 auf unter Bildung von $[Th(C_5H_7O_2)_4]_2NH_3$.

Vgl. auch die Reindarstellung des Thoriums mittels Acetylaceton.

Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht*).

Die Auer-Glühkörper, wie sie heute hergestellt werden, bilden ein kegelförmiges Aschenskelett, bestehend aus ungefähr 99 Proz. Thoriumdioxyd und 1 Proz. Cerdioxyd. Ihre Fabrikation geschieht derart, daß man ein netzartiges Maschengewebe aus Pflanzenfaser mit einer Lösung der in obigem Verhältnis gemischten Nitrate der Erden tränkt und dann die Faser verbrennt, wobei die Nitrate zugleich in die Oxyde übergeführt werden.

Als Garnmaterial für Glühkörper wurde zuerst ganz allgemein Baumwolle benutzt, später aber wurde sie, wenigstens in Deutschland, mehr und mehr durch die Ramiefaser, auch Chinagras oder chinesischer Hanf genannt, verdrängt, weil die aus diesem Material gefertigten „Strümpfe" sowohl in bezug auf Formbeständigkeit als auch auf Lichtbeständigkeit und Lichtintensität den Baumwollenkörpern überlegen sind. Der Faden wird auf Strickmaschinen zu einem endlosen weitmaschigen „Schlauch" verstrickt. Dieser wird einem sehr sorgfältigen Waschprozeß in alkalischem und saurem Bade unterworfen, um Fette und mineralische Verunreinigungen möglichst zu entfernen, dann getrocknet und in Stücke geschnitten. Die so erhaltenen „Rohstrümpfe" werden am einen Ende, dem „Kopfende", mit einem Tüllstreifen umnäht und dann zur Imprägnation in die Thorium-Cer-Lösung gelegt, die noch gewisse, den Glühkörper härtende Zusätze, wie Berylliumnitrat, Aluminiumnitrat, Zirkoniumnitrat, erhält. Nach erfolgter Imprägnierung werden die Körper zwischen Gummiwalzen so weit abgepreßt, daß sie eine bestimmte, stets gleichbleibende Menge der Salze enthalten, da nicht nur eine unzureichende Imprägnation, sondern auch eine zu schwere Belastung des Strumpfes dem Leuchteffekt ungünstig ist. Die Strümpfe werden auf konischen Gläsern getrocknet, worauf der „Kopf" in ein „Härtefluid" getaucht wird, wodurch einem späteren Abfallen des leuchtenden Teiles des Strumpfes vorgebeugt wird (Fixieren). Der so vorbereitete Glühkörper wird am Kopfende mit einem Asbestfaden in Falten zusammengezogen, mit einem Asbesthenkel versehen und auf Holzformen geglättet. Hierauf folgt das „Veraschen" mittels eines Bunsenbrenners, wodurch das Gewebe vollständig verbrannt wird; das Aschenskelett hängt dann faltig und schlaff herunter und wird schließlich in der Preßgasflamme gehärtet und geformt. Er ist dann zum Gebrauch fertig, wird aber vorher noch in ein Kollodiumbad getaucht, um ihm für den Transport eine größere Stabilität zu verleihen und ihn unempfindlicher gegen mechanische Einwirkungen zu machen.

Neuerdings ist man dazu übergegangen, an Stelle der natürlichen Pflanzenfaser Gewebe aus sogenannter Kunstseide für die Fabrikation von Glühstrümpfen zu verwenden. Man erreicht so eine bedeutend größere Festigkeit und Elastizität des abgebrannten Körpers. Da der Kunstfaden nicht, wie der natürliche, hohl ist, sondern infolge seiner Herstellung einen homogenen Querschnitt aufweist, so schien zunächst die Aufsaugefähigkeit von Kunstseidegeweben für die Nitratlösung in Frage gestellt; es hat sich aber im Gegenteil gezeigt, daß man den künstlichen Faden stärker mit „Leuchtsalzen" imprägnieren kann, wie den natürlichen, wahrscheinlich aus dem Grunde,

---

*) C. Richard Böhm, Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. Leipzig 1905. Verlag von Veit & Co. — Die Fortschritte in der Gasglühlichtbeleuchtung. Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **49**, 983, 1906. — Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht. Prometheus **19**, Nr. 12—16, 1907/08.

weil ersterer infolge seiner Kolloidnatur zur Bildung von Adsorptionsverbindungen neigt. Hatte man früher die gelöste Zellulose, ehe sie durch Pressen aus kapillaren Düsen zu Fäden verarbeitet wurde, mit den Nitraten der Erden versetzt, so ist man jetzt dazu übergegangen, die fertigen Kunstseidegewebe in derselben Weise zu imprägnieren wie die Rohschläuche aus Baumwollen- oder Ramiefaser. Die so hergestellten Glühkörper verlangen aber, da sie sich nicht normal abbrennen lassen, eine Nachbehandlung. Diese besteht darin, daß die Nitrate in der Faser in Hydroxyde umgewandelt werden. Zu diesem Zwecke passieren die imprägnierten und getrockneten Schläuche ein ammoniakalisches Bad oder auch eine Wasserstoffsuperoxydlösung, worauf sie durch Waschen von den löslichen Bestandteilen (Ammoniumnitrat bzw. Salpetersäure) befreit werden. Die so erhaltenen Hydroxydstrümpfe sind insbesondere in bezug auf Festigkeit und Elastizität den nach anderen Verfahren hergestellten Glühkörpern überlegen.

Die Lichtemission des Auerstrumpfes. Das aus 99 Proz. Thoriumdioxyd und 1 Proz. Cerdioxyd bestehende Aschennetz des Auerstrumpfes zeigt die charakteristische Eigentümlichkeit, beim Glühen in einer entleuchteten Flamme bei relativ geringem Gasverbrauch ein außerordentlich intensives Licht auszustrahlen. Die besten jetzt im Handel befindlichen Glühkörper besitzen im Durchschnitt eine Leuchtintensität von 80 bis 100 Hefnerkerzen und verbrauchen pro Stunde 120 bis 130 Liter Gas. Im Gegensatz zu der hohen Leuchtintensität des Auerstrumpfes steht die geringe Lichtemission, die die Einzelerden, Thorium- und Ceroxyd, zeigen, wenn man sie in Strumpfform zum Glühen bringt. Ein mit reinem Thoriumnitrat imprägnierter Glühkörper gibt ein schwaches rötlich-violettes Licht von 2 bis 4 HK, während der mit reinem Cernitrat getränkte Strumpf ein rotgelbes Licht von etwa 7 HK ausstrahlt. Die Auermasse ist also charakterisiert durch eine ungeheure Steigerung der Lichtemission im Verhältnis zu der ihrer Komponenten. Daß der Betrag von ungefähr 1 Proz. CeO_2 das Optimum für den Leuchteffekt darstellt, ist durch vielfache Erfahrungen erwiesen. Bei Verminderung sowie bei Vermehrung dieses Betrages wird ein Abfallen der Lichtintensität beobachtet.

Zur Beurteilung der ganzen Erscheinung ist es zunächst notwendig, hervorzuheben, daß eine solche hohe Lichtemission bei hoher Wärmeökonomie nicht nur der Auerkomposition eigentümlich ist, sondern daß mannigfache andere Mischungen einen ähnlichen Effekt zu liefern imstande sind. So hat man festgestellt, daß Strümpfe, die an Stelle des Cers kleine Mengen von Chrom, Platin, Mangan, Uran usw. enthalten, den Thorium-Cer-Körper in bezug auf den Leuchteffekt zum Teil annähernd erreichen, zum Teil ihn sogar wesentlich übertreffen. Allerdings sind solche Kompositionen für die Praxis nicht brauchbar, weil die genannten Stoffe in der Hitze zu leicht flüchtig sind oder beim Glühen auf den Strumpf deformierend wirken. Auch das Thoriumoxyd als Grundsubstanz läßt sich durch andere Stoffe ersetzen. So hat Haitinger gut leuchtende Körper aus Magnesiumoxyd mit Spuren von Chrom- und Manganoxyd hergestellt, die aber bei hoher Temperatur ihr Emissionsvermögen infolge Sinterung sehr bald einbüßen. Praktisch ist tatsächlich nur das Thoriumoxyd zur Herstellung brauchbarer Glühkörper geeignet, weil ihm allein die Fähigkeit zukommt, ein stabiles Aschenskelett zu liefern, das in der Hitze nicht deformiert wird, nicht sintert und sich nicht verflüchtigt und weil seine schlechte Wärmeleitung eine ökonomische

Ausnützung der zugeführten Energie gestattet. Das Zustandekommen des Auerphänomens scheint daher nach dem Gesagten weniger von der spezifischen chemischen Natur der Komponenten des Glühkörpers abzuhängen, als von ihrer physikalischen Beschaffenheit. Nach allen Erfahrungen kommt die dem Auerstrumpfe eigene hohe Lichtemission zustande, wenn in einer farblosen, also optisch mehr oder weniger vollkommen durchsichtigen Grundmasse in feinster Verteilung eine geringe Menge einer gefärbten, also absorbierenden Substanz enthalten ist, sofern die Eigenschaften der betreffenden Stoffe überhaupt den Aufbau eines Glühkörpers ermöglichen. Hierbei zeigt sich dann für jeden absorbierenden Zusatz bei ganz bestimmtem Gehalte desselben ein charakteristisches Optimum der Lichtemission. Daß die typische Kegelform des Körpers für die Lichtemission von besonderer Bedeutung ist, zeigt die Praxis; weniger bedeutsam scheint dagegen eine Eigenschaft des Thoriumnitrats zu sein, der man bisher in der Technik große Wichtigkeit beimaß, nämlich die Tatsache, daß dieses Salz sich beim Erhitzen stark aufbläht und das Oxyd als schneeflockenartiges Pulver in äußerst feiner Verteilung zurückläßt, denn es gelingt, Strümpfe mit ausgezeichneter Lichtemission herzustellen, in denen das Nitrat vor dem Abbrennen durch ein alkalisches Bad in Hydroxyd übergeführt wurde.

Bei der Untersuchung des Problems des Auerstrumpfes ist zunächst zu entscheiden, ob seine Lichtemission eine reine Temperaturstrahlung ist oder ob vielleicht Lumineszenzerscheinungen mitspielen, was im Hinblick auf die im allgemeinen leichte Erregbarkeit von gewissen Kombinationen seltener Erden unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen an sich nicht unwahrscheinlich wäre. Diese Möglichkeit ist aber auszuschließen, da die Strahlungsintensität der Auermasse, wie nachgewiesen wurde, für keine Wellenlänge, die des absolut schwarzen Körpers übertrifft, so daß es also nicht erforderlich ist, für die hohe Lichtemission eine andere Ursache anzunehmen als die hohe Temperatur, die der Körper in der Bunsenflamme annimmt (St. John[65a]), Le Chatelier und Boudouard[88]), Rubens[165])). Daß die Ausnützung der zugeführten Wärme hierbei eine sehr vorteilhafte ist, wird zweifellos bis zu einem gewissen Grade durch die physikalischen Eigenschaften des Thoroxyds: seine Feuerbeständigkeit, seine feine Verteilung im Glühkörper, seine geringe Wärmeleitungsfähigkeit und durch die Form des Strumpfes in hohem Maße begünstigt. Man hat aber früher, ausgehend von der unrichtigen Annahme, die Temperatur des Glühkörpers sei weit höher als die der Bunsenflamme, mehrfach auch nach chemischen Ursachen gesucht, um zugleich die Rolle, die das Ceroxyd im Glühstrumpf spielt, zu erklären. Hier sei nur auf die Theorie von Bunte[82]) kurz hingewiesen. Im Anschluß an Beobachtungen von Killing[72a]) nahm Bunte an, dem Ceroxyd käme eine katalytische Wirkung auf die Verbrennung des Leuchtgases zu, in dem Sinne, daß im Kontakt mit dem Katalysator eine besonders schnelle und energische Oxydation stattfände, wodurch die Temperatur eine sehr erhebliche Steigerung erfahre*). Diese Auffassung darf jedoch durch die Versuche von Le Chatelier und Boudouard[88]) als widerlegt gelten, da sie beobachteten, daß die dem Auerkörper eigentümliche Lichtemission nicht an den Verbrennungsvorgang gebunden ist, sondern daß sie auch in gleicher Intensität auftritt, wenn man

*) Zur Stütze dieser Hypothese diente die Tatsache, daß reines Thoroxyd die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs, 650°, nicht beeinflußt, während bei Gegenwart von Ceroxyd die Verbrennung schon bei 350° stattfindet.

den Strumpf mit heißen, völlig verbrannten Gasen heizt. Ein wesentlicher Einfluß auf das Strahlungsvermögen ist also einer katalytischen Wirkung der Masse auf den Verbrennungsvorgang nicht zuzuschreiben, wie auch Bunte[150a]) selbst auf Grund späterer Versuche anerkannt hat, durch die zugleich festgestellt wurde, daß die Temperatur des leuchtenden Auerstrumpfes niedriger ist als die der freien Bunsenflamme (1700—1800° C im äußeren Flammenmantel).

Bei Le Chatelier und Boudouard finden wir nun zuerst die für das Verständnis der ganzen Erscheinung sehr wichtige Auffassung, daß die Strahlung des Auerstrumpfes eine „selektive" ist, d. h. daß die Verteilung der Strahlungsintensitäten in den verschiedenen Spektralgebieten eine ungleiche ist in dem Sinne, daß die Emission von Wärmestrahlen im ultraroten Teile nur einen sehr geringen Betrag ausmacht. Hierdurch wird der Hauptanteil der Energie auf die kürzeren Wellen, insbesondere auf das optische Gebiet konzentriert, wodurch die Temperatur des emittierenden Körpers und somit in noch viel höherem Maße seine Strahlungsintensität gesteigert werden muß. Nernst und Bose[112]) kamen dann auf Grund spektrophotometrischer Messungen im optischen Teile zu demselben Resultat: die Wirkung des Auerstrumpfes beruht auf seiner geringen Wärmestrahlung. War dieses Ergebnis durch eine Extrapolation der Beobachtungen im sichtbaren Teile des Spektrums auf den ultraroten Teil gewonnen worden, so hat neuerdings Rubens[165]) diese Versuche nach allen Richtungen experimentell ergänzt und zu einem Abschluß gebracht, indem er die Energieverteilung im Spektrum des Auerstrumpfes sowohl wie in dem seiner Komponenten in dem großen Wellenlängengebiet von $\lambda = 0{,}45\ \mu$ bis $18\ \mu$ an zahlreichen Punkten messend verfolgte und die Emissionen mit denen des schwarzen Körpers bei korrespondierenden Temperaturen verglich. Was zunächst den Strumpf aus reinem Thoroxyd betrifft, so zeigt dessen Energiekurve (Funktion: Wellenlänge-Intensität) das fast vollständige Fehlen einer Emission in sichtbarem Gebiete; ebenso emittiert der kurzwellige Teil des Ultrarot nur sehr schwach. Der Thorstrumpf ist also fast vollkommen durchsichtig. Im Gegensatz hierzu ist das Emissionsvermögen des Strumpfes aus reinem Ceroxyd ein beträchtliches. Die Intensität seiner Emission erreicht im sichtbaren Teile bei $0{,}7\ \mu$, also im äußersten Rot, fast die des schwarzen Körpers, fällt dann im kurzwelligen Teile des Ultrarot (1 bis ca. $7\ \mu$) auf durchschnittlich 0,2 und steigt dann mit den längeren Wellen wieder stark an. Man hat also im ganzen eine relativ starke Wärmeausstrahlung; die Temperatur des Cerstrumpfes ist deshalb verhältnismäßig niedrig und die Lichtemission eine praktisch unbefriedigende. Vergleicht man hiermit die Energieverteilung im Spektrum des Auerstrumpfes mit etwa 1 Proz. Ceroxyd, so fällt zunächst die Verschiebung des Strahlungsmaximums im optischen Gebiet in den blauen Teil in die Augen, wo sie 0,86 bei $0{,}45\ \mu$ beträgt. Für Strahlen von dieser Wellenlänge ist also der heiße Auerstrumpf fast schwarz. Dagegen sind die Emissionsvermögen der Auermasse in dem ultraroten Spektralgebiet zwischen 1 und $5\ \mu$, in dem die Strahlung unsrer meisten Lichtquellen am stärksten ist, außerordentlich klein, nämlich 0,01 bis 0,02, und erst in dem Gebiet der langen Wellen (7—$15\ \mu$), in welchem die Strahlung nur einen sehr geringen Bruchteil der Gesamtemission ausmacht, beginnen die Emissionsvermögen wieder stark zu wachsen. Durch das geringe Emissionsvermögen zwischen 1 und $5\ \mu$ wird der Wärmeverlust des Strumpfes durch Ausstrahlung auf

ein sehr geringes Maß reduziert und seine Temperatur erreicht annähernd die der Bunsenflamme, nämlich 1500—1600° C. Die Rolle des Cers besteht hiernach darin, die Grundmasse aus Thoroxyd, die fast völlig durchsichtig ist, in der Weise zu färben, daß ein intensives Absorptionsband in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt wird, ohne daß zugleich eine für die Lichtemission unvorteilhafte Wärmeemission Platz greift. Diese Wellenlängenverschiebung, die das Auerstrumpfspektrum im Vergleich zu der Emission des reinen Ceroxyds im sichtbaren Teile zeigt, ist die Folge davon, daß die Temperatur des im ungemischten Zustande stark wärmeausstrahlenden Ceroxyds (Glühtemperatur: 1000 bis 1100°) durch seine feine Verteilung in dem die Wärme sehr schlecht strahlenden Thoroxyd auf dessen Temperatur erhöht wird (1500—1600°), so daß nunmehr kürzere Wellen emittiert werden.

Bei der überaus feinen Verteilung des Cers im Thor genügt nun offenbar ein sehr geringer Zusatz, um die hohe Lichtemission im Blau hervorzubringen, wobei die an sich geringe ultrarote Strahlung zwischen 1 und 8 μ nicht wesentlich schädigend wirkt. Vermehrt man aber die Konzentration des Cers über eine gewisse Grenze hinaus, so wird sich der Einfluß des Färbungsmittels auch bei längeren Wellen durch Erhöhung des Emissionsvermögens fühlbar machen. Durch die Vermehrung der ultraroten Wärmestrahlung aber wird die Glühtemperatur und damit die Lichtemission erniedrigt. Auf diese Weise wird das Auftreten eines Optimums der Lichtemission bei einer bestimmten geringen Konzentration des Ceroxyds verständlich.

Mit dieser auf ausgedehnte Versuchsreihen gestützten physikalischen „Beschreibung" des Phänomens könnte das Problem des Auerstrumpfes als gelöst gelten. Immerhin darf noch vom chemischen Standpunkte aus die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch chemisch-konstitutive Einflüsse im glühenden Auerstrumpfe wirksam sind. Verhält sich das Thoroxyd tatsächlich dem Ceroxyd gegenüber nur als chemisch indifferentes Lösungsmittel oder findet eine engere Bindung zwischen beiden Komponenten statt, etwa in Form einer isomorphen Mischung mit begrenztem Mischungsverhältnis? Anhaltspunkte für die Berechtigung einer solchen Auffassung findet man in den Arbeiten von White und Traver[136b]), White, Russel und Traver[139a]) und R. J. Meyer und Anschütz[180]).

Zur Ergänzung der Literaturangaben seien schließlich noch folgende Arbeiten zitiert:

Droßbach, Journ. Gasbel. **40**, 174, 1897; **41**, 352, 1898; **44**, 819, 1901.
Langley, Ann. Astrophys. Observat. **1**, 240, 1900.
Féry, Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 433, 1902.
Killing, Journ. Gasbel. **46**, 445, 1903.
Lewes, Journ. Gasbel. **46**, 312, 1903.
Sainte-Claire Deville, Journ. Gasbel. **47**, 21, 46, 75, 90, 1904.

Literatur.

1817.

1) Berzelius, Afhandl. i. Phys., Chem. och Min. **5**, 76; Schweigg. J. **21**, 25.

1824.

2) Berzelius, Sv. Vet. Akad. Handl. I, 1824, 315; Berz. J. **5**, 112.

1829.

3) Berzelius, Sv. Vet. Akad. Handl. 1829, 1; Pogg. Ann. **16**, 385; Berz. J. **10**, 98.

1851.

4) Bergemann, Pogg. Ann. **82**, 582; im Ausz. Berl. Akad. Ber. 1851, 221; J. 1851, 340, 790.

1852.

5) Damour, C. r. **34**, 685; Ann. chim. phys. (3) **35**, 241; J. 1852, 367.
6) Berlin, Pogg. Ann. **85**, 555; J. 1852, 367.
7) Bergemann, Pogg. Ann. **85**, 558; J. 1852, 368.
8) Berlin, Pogg. Ann. **87**, 608; J. 1852, 368.

1860.

9) Nordenskiöld u. Chydenius, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förh. 1860, Nr. 3; Pogg. Ann. **110**, 642; J. 1860, 134.

1861.

10) Chydenius, Kem. undersögn. Thorjord. och Thorsalter. Helsingfors 1861; Pogg. Ann. **119**, 43; J. 1863, 194.

1862.

11) Bahr, Oefvers. Sv. Vet. Akad. Förh. 1862, 415; Pogg. Ann. **119**, 572; J. 1862, 199.

1863.

12) Delafontaine, Arch. de Genève **18**, 343; J. 1863, 197.
13) Nicklès, C. r. **57**, 740; J. 1863, 201.
14) Delafontaine, Arch. de Genève **18**, 369; J. 1863, 201.
15) Marignac, Arch. sc. phys. nat. **18**, 345.
16) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **119**, 56.

1864.

17) Popp, Lieb. Ann. **131**, 364; J. 1864, 207.
18) Bahr, Lieb. Ann. **132**, 227; J. 1864, 207.
19) Hermann, J. pr. Chem. **93**, 106; J. 1864, 704.

1868.

20) Thalén, Nov. Akta Reg. Soc. Scient. Upsal. (3) **6**, No. 9, 1. Ann. chim. phys. (4) **18**, 202.

1874.

21) Cleve, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, No. 6; Bull. soc. chim. (2) **21**, 116; J. 1874, 261, 262.

1875.

22) Bunsen, Pogg. Ann. **155**, 379; Gesammelte Abhandl. Bd. III, S. 381.
23) Nilson, Researches on the salts of selenious acid. Nova acta Soc. Upsal. 1875 (3) 9. No. 7, 1; Ber. 1875, 655; J. 1875, 163.

1876.

24) Nilson, Ber. 1876, 1056, 1142; Nov. Act. Soc. Upsal. 1877 (3) No. 15, 1; Oefv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1876, **33**, No. 7, 3 u. 23; J. 1876, 29, 2.

1880.

25) Nilson u. Petterson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **37**, No. 1; Ber. 1880, 1459; J. 1880, 237.

1881.

26) Crookes, Proc. Roy. Soc. **32**, 206; Chem. News **43**, 237; J. 1881, 131.

1882.

27) Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **39**, No. 7; Ber. 1882, 2519; J. 1882, 352.
28) Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **39**, No. 7; Ber. 1882, 2537; J. 1882, 353.

1883.

29) Nilson, Ann. chim. phys. (5) **30**, 563; J. 1883, 46.
30) Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. **40**, No. 1; Ber. 1883, 153; J. 1883, 118.
31) Nilson, Ann. chim. phys. (5) **30**, 568; J. 1883, 409.
32) Nilson, C. r. **96**, 346; J. 1883, 409.
33) Demarçay, C. r. **96**, 1860; J. 1883, 409.

1884.

34) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **99**, 525; J. 1884, 1594.

1885.

35) Troost, C. r. **101**, 360; J. 1885, 46.
36) Cleve, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1885, No. 1, 3; Bull. soc. chim. (2) **43**, 53; J. 1885, 491.
37) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**, 605; J. 1885, 493.
38) Troost, C. r. **101**, 210, 360; J. 1885, 46, 497.

1886.

39) Troost u. Ouvrard, C. r. **102** 1422; J. 1886, 453.
40) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1886, 603.

1887.

41) Krüß u. Nilson, Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. 1887, Nr. 5; Ber. 1887, 1665; J. 1887, 55.
42) Krüß u. Nilson, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 301; J. 1887, 69.
43) Troost u. Ouvrard, C. r. **105**, 30; J. 1887, 554.
44) Troost u. Ouvrard, C. r. **105**, 255; J. 1887, 556.

1889.

45) Troost u. Ouvrard, Ann. chim. phys. (6) **17**, 227; J. 1889, 561.
46) Johnsson, Ber. 1889, 976; J. 1889, 415.

1890.

47) Bakhuis-Roozeboom, Arch. néerland. **24**, 233; Z. phys. Chem. **5**, 198; J. 1890, 230.

1891.

48) Winkler, Ber. **24**, 873; J. 1891, 494.

1892.

49) Hillebrand u. Melville, Am. Chem. Journ. **14**, 1; CBl. 1892, I, 554.

1893.

50) Troost, C. r. **116**, 1227; CBl. 1892, II, 191.
51) Troost, C. r. **116**, 1428; CBl. 1893, II, 356.
52) Hillebrand, Bull. U. S. Geolog. Surv. **113**, 40; Z. anorg. Chem. **3**, 249; CBl. 1893, I, 925.
53) Krüß u. Volk, Z. anorg. Chem. **5**, 75; CBl. 1893, II, 747.
54) Jannasch, Locke u. Lesinsky, Z. anorg. Ch. **4**, 283; CBl. 1884, I, 13.
55) Rowland, Astronomy and Astrophysics **12**, 321.

1894.

56) Dennis u. Kortright, Am. Chem. Journ. **16**, 79; Z. anorg. Chem. **6**, 35; CBl. 1894, I, 720.

57) Krüß, Z. anorg. Chem. **6**, 49; CBl. 1894, I, 721.
58) Volck, Z. anorg. Chem. **6**, 161; CBl. 1894, I, 819.
59) Locke, Z. anorg. Chem. **7**, 345; CBl. 1894, II, 962.

1895.

60) Palmer, Am. Chem. Journ. **17**, 374; CBl. 1895, II, 14.
61) Smith u. Harris, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 654; CBl. 1895, II, 590.
62) Droßbach, Journ. Gasbel. **38**, 481; CBl. 1895, II, 667.
63) Droßbach, Journ. Gasbel. **38**, 581.
64) Bunte, Journ. Gasbel. **38**, 545, 561.
65) Nitze, Sixteenth Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. 1894—1895, pt. 4, 667; CBl. 1895, I, 1077; 1896, I, 665; 1897, II, 1112.
65a) St. John, Wiedem. Ann. **56**, 433.

1896.

66) Moissan u. Etard, C. r. **122**, 573; CBl. 1896, I, 834.
67) Urbain, Bull. soc. chim. (3) **15**, 338, 347; CBl. 1896, I, 887.
68) Larssen, Z. anorg. Chem. **12**, 188; CBl. 1896, II, 234.
69) Dennis, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 947; CBl. 1897, I, 128.
70) Wyrouboff, Bull. soc. de Mineral. **19**, 219; CBl. 1898, II, 90.
71) Fresenius u. Hintz, Z. anal. Chem. **35**, 525; CBl. 1896, II, 757.
72) Glaser, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 782; Chem.-Ztg. **20**, 612; CBl. 1896, II, 803.
72a) Killing, Journ. Gasbel. **39**, 697.

1897.

73) Glaser, Z. anal. Chem. **36**, 213; CBl. 1897, I, 851.
74) Hintz u. Weber, Z. anal. Chem. **36**, 27; CBl. 1897, I, 306.
75) Droßbach, Journ. Gasbel. **40**, 174; CBl. 1897, II, 324.
76) Delafontaine, Ch. N. **75**, 230; Bull. soc. chim. (3) **20**, 69; CBl. 1897, II, 70.
77) Moissan u. Etard, Ann. chim. phys. (7) **12**, 427; CBl. 1897, II, 1134.
78) Krüß (Aus dem Nachlaß mitgeteilt von Palmaer), Z. anorg. Chem. **14**, 361; CBl. 1897, II, 252.
79) Lesinsky u. Gundlich, Z. anorg. Chem. **15**, 81; Oefv. Sv. Vet. Akad. Förhandl. 1897, **3**, 141; CBl. 1897, II, 790.
80) Witt, gedruckt als Manusk. April 1897.
81) Fuhse, Z. angew. Ch. 1897, 115; CBl. 1897, I, 580.
82) Bunte, J. Gasbel. **40**, 437; **41**, 17; Ber. **31**, 10; CBl. 1897, II, 1123.
83) Haber, Wien. Akad. Ber. **106**, (IIb) 690; Monatsh. f. Chem. **18**, 687; CBl. 1898, I, 657.
84) Urbain, Bull. soc. chim. (3) **17**, 98.
85) Hintz u. Weber, Z. anal. Chem. **36**, 676; CBl. 1898, I, 144.

1898.

86) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898 Nr. 191, 67; CBl. 1898, I, 918.
87) Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898 Nr. 191, 68; CBl. 1898, I, 918.
88) Le Chatelier u. Boudouard, C. r. **126**, 1861; Z. physik. Chem. **28**, 566.
89) Glaser, Z. anal. Ch. **37**, 25; CBl. 1898, I, 770.
90) Brauner, Journ. Chem. Soc. **73**, 951; CBl. 1899, I, 822.
91) Matthews, Abhandl. I u. II; Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 815, 839; CBl. 1899, I, 15.
92) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **126**, 340; CBl. 1898, I, 529.
93) Wyrouboff u. Verneuil, Bull. soc. chim. (3) **19**, 219; CBl. 1898, I, 905.
94) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **127**, 412; CBl. 1898, II, 833.
95) Hintz u. Weber, Z. anal. Ch. **37**, 94; CBl. 1898, I, 796.
96) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **127**, 863; CBl. 1899, I, 14.
97) Brauner, Z. angew. Chem. 1898, 1056; CBl. 1898, II, 653.
98) Bunte, Ber. **31**, 5.

1899.

99) Wyrouboff u. Verneuil, Bull. soc. chim. (3) **21**, 118; CBl. 1899, I, 726.
100) Dawson u. Williams, Proc. Chem. Soc. **15**, 211; CBl. 1900, I, 86.

101) Kauffmann, Inaug.-Diss., Rostock, 1899.
102) Wyrouboff u. Verneuil, C. r. **128**, 1573; CBl. 1899, II, 333.
103) Bruno, Z. f. Beleuchtungsw., 1899, 244, 258, 268.
104) St. Meyer, Ann. Phys. **68**, 324; Wiener Monatsh. 1899, 369.

1900.

105) Rosenheim u. Schilling, Ber. **33**, 977; CBl. 1900, I, 947.
106) Urbain, Ann. chim. phys. (7) **19**, 184; CBl. 1900, I, 516.
107) Fock, Z. Krist. **32**, 250; CBl. 1900, I, 580.
108) Curtius u. Darapsky, Journ. prakt. Chem. (2) **61**, 408; CBl. 1900, II, 15.
109) Chavastelon, C. r. **130**, 781; CBl. 1900, I, 876.
110) R. J. Meyer u. Jacoby (Vorl. Mitteilg.), Ber. **33**, 2135; CBl. 1900, II, 419.
111) Muthmann u. Baur, Ber. **33**, 2028; CBl. 1900, II, 421.
112) Nernst u. Bose, Physik. Zeitschr. **1**, 289.
113) Bunte, Journ. Gasbel. **43**, 529; CBl. 1900, II, 454.
113a) Matignon, C. r. **131**, 891; CBl. 1901, I, 85.
114) Matignon, C. r. **131**, 837; CBl. 1901, I, 85.
115) Pissarjewski, Journ. russ.-phys. chem. Ges. **32**, 609; CBl. 1901, I, 86.
116) Pissarjewski, Z. anorgan. Ch. **25**, 378.
117) Dawson u. Williams, Journ. Phys. Chem. **4**, 370; Ann. d. Phys. **24**, 1092.

1901.

118) Matignon u. Delépine, C. r. **132**, 36; CBl. 1901, I, 295.
119) Wyrouboff, Bull. soc. chim. (3) **25**, 105; CBl. 1901, I, 494.
120) Stevens, Z. anorg. Chem. **27**, 41; CBl. 1901, I, 1034.
121) Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 67; CBl. 1901, I, 1036.
122) Wyrouboff, Bull. soc. de Min. **24**, 105; CBl. 1901, I, 1353.
123) Kraus, Z. Krist. **34**, 307; CBl. 1901, II, 15.
124) R. J. Meyer u. Jacoby, Z. anorg. Chem. **27**, 359; CBl. 1901, II, 167.
125) Droßbach, Z. angew. Chem. **14**, 655; CBl. 1901, II, 264.
126) Wyrouboff, Z. anorg. Chem. **28**, 90; CBl. 1901, II, 574.
127) Baskerville, Proc. Am. Chem. Soc. **23**, 99, 118; Journ. Am. Chem. Soc. **23**, 761; CBl. 1901, II, 1145.
128) Koppel, Die Chemie d. Thoriums. Sammlg. chem. und chem.-tech. Vorträge, Bd. VI, 303.
129) Wells u. Willis, Am. Journ. Sc. (Sill.) (4) **12**, 191; CBl. 1901, II, 844.
130) Auer v. Welsbach, Journ. Gasbel. **44**, 485, 661; CBl. 1902, II, 166.
131) Wells, Am. Chem. Journ. **26**, 389.

1902.

132) Benz, Z. angew. Chem. 1902, 297; CBl. 1902, I, 1132.
133) Pissarjewski, Z. anorg. Chem. **31**, 359; CBl. 1902, II, 335.
134) Stevens, Z. anorg. Chem. **31**, 368; CBl. 1902, II, 336.
135) Schilling, Z. angew. Ch. 1902, 869; CBl. 1902, II, 883.
136) Engler u. Wöhler, Z. anorg. Chem. **29**, 1; CBl. 1902, I, 239.
136a) Geipel, Z. Krist. **35**, 608.
136b) White u. Traver, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1012; CBl. **1902**, II, 972.

1903.

137) Wyrouboff u. Verneuil, „La Chimie des terres rares". Extrait des confér. de la Soc. Chim. de Paris. Paris 1903.
138) Manuelli u. Gasparinetti, Gazz. chim. ital. **32**, II, 523; CBl. 1903, I, 755.
139) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. anorg. Chem. **35**, 424; CBl. 1903, II, 330.
139a) White, Russel u. Traver, Journ. Gasbel. **46**, 787, 974.

1904.

140) Brauner u. Picek, Z. anorg. Chem. **38**, 322; CBl. 1904, I, 710.
141) Matignon u. Bourion, C. r. **138**, 631; CBl. 1904, I, 1056.

142) W. Biltz, Ber. **37**, 1095; CBl. 1904, I, 1123.
143) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 334; CBl. 1904, I, 1593.
144) Waegner, Chem. Ind. **27**, Nr. 12.
145) W. Biltz u. Clinch, Z. anorg. Chem. **40**, 218.
146) Baskerville, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 922.
147) Schilling, Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreiche. München u. Berlin bei R. Oldenbourg, 1904.
148) Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden. 2 Bde. Leipzig bei Veit & Comp. 1905.
149) Rosenheim u. Levy, Ber. **37**, 3662; CBl. 1904, II, 1568.
150) Mann, Inaug.-Diss. Leipzig 1904; N. Jahrb. f. Mineral. 1905, I, 189; Ch. CBl. 1905, I, 1551.
150a) Bunte, V. Internat. Kongr. f. angew. Chem., Bericht Bd. I, 729; Journ. Gasbel. **47**, 1011.

1905.

151) Ruer, Z. anorg. Chem. **43**, 85 und 282; CBl. 1905, I, 660.
152) R. J. Meyer u. Gumperz, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 817; CBl. 1905, I, 855.
153) Eberhard, Ber. **38**, 826; CBl. 1905, I, 857.
154) Großmann, Z. anorg. Chem. **44**, 229; CBl. 1905, I, 1275.
155) Baskerville, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 1444; CBl. 1905, I, 1364.
156) Matignon u. Bourion, Ann. chim. phys. (8) **4**, 127; CBl. 1905, I, 1581.
157) Batėk, Z. anorg. Chem. **45**, 87; CBl. 1905, I, 1670.
158) Moissan u. Martinsen, Compt. rend. **140**, 1510.
159) Binet du Jassoneix, Compt. rend. **141**, 191; CBl. 1905, II, 744.
160) Jannasch u. Schilling, Journ. pr. Chem. (2) **72**, 26; CBl. 1905, II, 708.
161) Dunstan u. Blake, Proc. Roy. Soc. **76**, Serie A, 253; CBl. 1905, II, 568.
162) Wedekind u. Fetzer, Chem.-Ztg. **29**, 1031; CBl. 1905, II, 1224. (Bor. Silicium.)
163) Wyrouboff u. Verneuil, Ann. chim. phys. (8) **6**, 441; CBl. 1906, I, 321.
164) Coomáraswámy, Spolia Zeylanica **2**, Part VI, 57; Jahrb. f. Mineral. 1905, II, 355; CBl. 1906, I, 389.
165) Rubens, Phys. Zeitschr. **6**, 790; CBl. 1906, I, 6; Ann. Phys. (4) **18**, 725; **20**, 593.
166) Böhm, Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. Leipzig 1905. Verlag von Veit & Comp.
167) Hönigschmid, Compt. rend. **142**, 280; CBl. 1906, I, 737.
168) Hönigschmid, Compt. rend. **142**, 157; CBl. 1906, I, 530; Monatshefte f. Chem. **27**, 205.
169) Dunstan u. Jones, Proc. Roy. Soc. **77**, Serie A, 546; CBl. 1906, II, 355.
170) Ramsay, Nature **69**, 533; Ch. CBl. 1906, II, 972.
171) Moissan u. Hönigschmid, Ann. Chim. Phys. (8) **8**, 182; Monatsh. f. Chem. **27**, 685; CBl. 1906, II, 853, 1038.
172) Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 2857; CBl. 1906, II, 1387.
173) Böhm, Chem. Ind. **29**, 2; CBl. 1906, I, 589.
174) Böhm, Chem. Ind. **29**, 450; CBl. 1906, II, 1463.
175) Büchner, Proc. Roy. Soc. **78**, Serie A, 385; CBl. 1907, I, 498.
176) Szilard, Compt. rend. **143**, 1145; CBl. 1907, I, 612.

1907.

177) Matignon u. Delépine, Ann. Chim. Phys. (8) **10**, 130; CBl. 1907, I, 1022.
178) Hauser, Z. anorgan. Chem. **53**, 74; CBl. 1907, I, 1174.
179) Rosati, Atti Accad. Linc. (5) **16**, I, 220; CBl. 1907, I, 1309.
180) R. J. Meyer u. Anschütz, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 2639; CBl. 1907, II, 285.
180a) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Minéral. **28**, 201; CBl. 1905, II, 1824.
181) Weinland u. Kühl, Z. anorg. Chem. **54**, 244; CBl. 1907, II, 524.
182) Bourion, Compt. rend. **145**, 243; Ch. CBl. 1907, II, 1053.

1908.

183) L. Wöhler, Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 712.
184) Böhm, Prometheus 1907/1908, Nr. 948–952.
185) Duboin, Compt. rend. **146**, 815; Ch. CBl. 1908, I, 1873.
186) Duboin, Compt. rend. **146**, 489; Ch. CBl. 1908, I, 1606.
187) Chauvenet, Compt. rend. **146**, 973; Ch. CBl. **1908**, II, 22.
188) v. Bolton, Ztschr. Elektrochem. **14**, 768.
189) R. J. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **14**, 809.

1909.

190) Karstens, Ztschr. Elektrochem. **15**, 33.
191) R. J. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **15**, 105.

Abgeschlossen im Mai 1909. R. J. Meyer.

Kolloides Silicium.

Es ist eine schon alte Beobachtung, daß durch Reduktion, z. B. aus Na_2SiFl_6 mit Na gewonnenes, amorphes Silicium beim Auswaschen der Salze nach einiger Zeit die Erscheinung des Durchrinnens durchs Filter zeigt, ein Beweis für die Bildung des Hydrosols dieses Elementes. Durch elektrische Zerstäubung ist das Isobutylalkosol desselben von The Svedberg[1]) mit Hilfe seiner zweiten Methode dargestellt worden. Diese besteht darin, daß die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite mit parallel geschaltetem Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche zu Elektroden von schwer zerstäubbarem Metall, z. B. Aluminium, geführt werden, welche in das Dispersionsmittel tauchen und zwischen denen sich das zu zerstäubende Metall in granuliertem Zustande oder als zerschnittener Draht befindet. Das auf diesem Wege erhaltene Siliciumisobutylalkosol besitzt im durchfallenden Lichte eine gelblichbraune Farbe und erscheint in der Aufsicht graubraun. Es ist unbegrenzt haltbar.

Das Hydrosol des Siliciums ist zum Zwecke technischer Verwendung für Glühkörper in Metallfadenlampen nach dem Anätzverfahren Dr. Kužels[2]) dargestellt worden. Das schon mechanisch aufs äußerste fein verteilte Silicium wird hiernach abwechselnd mit alkalisch und sauer reagierenden Lösungen behandelt, indem zwischen den einzelnen Operationen ausgiebigste Waschungen mit destilliertem Wasser eingeschaltet werden. Dabei verteilt sich das Silicium schließlich zu einem braunen Hydrosole. Dieses kann durch vorsichtigen Elektrolytzusatz, z. B. von NH_4Cl, in ein Gel umgewandelt werden, welches in hohem Maße die für die Fabrikation von Glühfäden äußerst wichtige Eigenschaft der Plastizität besitzt. Man kann die Masse, nachdem sie zu geeignetem Wassergehalt gebracht worden ist, durch Öffnungen von sehr kleinen Abmessungen zu zusammenhängenden, feinsten Fäden pressen, die vorerst den elektrischen Strom nicht leiten, bei Erwärmung aber leitend werden und durch hohe Erhitzung in einem indifferenten Gase sich in reguliniches Metall umwandeln.

Das Hydrosol und -Gel der Kieselsäure. Es ist interessant zu beobachten, daß es schon sehr frühzeitig den Analytikern nicht entgangen ist, wie leicht die Kieselsäure in Lösung geht und hierdurch bei analytischen

---

1) The Svedberg, Ber. **39**, 1705; Ark. f. Kemi usw. **2**, Nr. 21, 12, 1906.
2) Kužel, D. R. P. 194348.

Arbeiten in allen möglichen Lösungen und Niederschlägen wieder auftritt. So hat Karsten[1]) eine Arbeit über das Verhalten der Kieselsäure zu Säuren veröffentlicht, in der er eine Reihe derartiger Beobachtungen bekannt gibt. Er hat schon damals gefunden, daß „Kieselfeuchtigkeit", d. h. die Lösung eines Alkalisilicates dann den gesamten Kieselsäuregehalt ausscheidet, wenn man sie mit irgend einer Säure gerade neutralisiert. Er beschreibt auch die langsame Gerinnung der Flüssigkeit, wenn man sehr verdünnte Lösungen anwendet. Daß die einmal ausgeschiedene Kieselsäure in Säuren nicht löslich ist, wird von ihm ausdrücklich hervorgehoben, dagegen gibt es ihm zu denken, daß ein mit einem Male zur Silicatlösung zugebrachter Säureüberschuß, gleichgültig, welche Säure angewendet wird, keinen Niederschlag hervorruft, weiß aber dieses scheinbar widersprechende Verhalten der Säuren nicht zu erklären. Er nimmt aber doch an, daß im letzten Falle die Säure die Kieselsäure gelöst hält, also wohl offenbar eine chemische Verbindung mit ihr eingegangen ist, und weist darauf hin, daß selbst Kohlensäure diese Wirkung ausüben kann, wenn man so verfährt, daß man die Silicatlösung mit Säure, z. B. verdünnter Salzsäure im Überschusse versetzt und die Lösung dann bei möglichst tiefer Temperatur mit kohlensaurem Ammoniak neutralisiert. Die Kieselsäure scheidet sich nicht aus, sondern erst dann, wenn man die Kohlensäure entweichen läßt.

Durch Zersetzung von Kieselsäureestern an feuchter Luft hat Ebelmen[2]) Kieselsäuremassen erhalten, die manchen natürlich vorkommenden Mineralien, die aus wasserhaltiger Kieselsäure bestehen, gleichen. Die Ester vermindern dabei stark ihr Volumen, beim Amylester bis $^9/_{10}$ des ursprünglichen Volumens und gehen schließlich nach einigen Monaten in durchsichtige Massen mit dem Glanz und dem Bruche des farblosen Quarzes über, die Glas ritzen und das spez. Gewicht 1,77 besitzen. Sie bestehen aus wasserhaltiger Kieselsäure mit ca. 20 Proz. H_2O. Durch Glühen und wasserfreie Schwefelsäure gehen sie in wasserfreie Kieselsäure über. Ihr physikalisches Verhalten stellt sie den als Resinitquarz bezeichneten Hyalithen an die Seite, die keine große Kohäsion und weder Doppelbrechung noch Drehungsvermögen der Polarisationsebene besitzen. Einmal hat Ebelmen auch eine hornartige an Chalcedon erinnernde Masse als Rückstand erhalten, als diese zufällig ein wenig Kreosot aufgenommen hatte. Enthält der Ester noch etwas Salzsäure, oder läßt man auf die Reaktionsmasse, die durch Eingießen von Chlorsilicium auf Alkohol entsteht, feuchte Luft einwirken, so entstehen undurchsichtige hydrophanähnliche Massen, die beim Einbringen in Wasser klar werden. Enthält der Ester nur sehr wenig Chlor, so kann man auch Kieselsäure erhalten, die die Halbdurchsichtigkeit und rötliche Farbe mancher Opale aufweist. Durch Wasser verändert sich auch diese wie die erste. Sogar färben lassen sich die künstlichen Mineralien sowohl durch anorganische Salze als manche organische Stoffe.

Der erste, welcher eine „wäßrige Lösung" der Kieselsäure mit einer verhältnismäßig beträchtlichen Konzentration herstellte, war Heinrich Kühn[3]). Er weist aber zuerst darauf hin, daß die Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser und in manchen Säuren zu den allbekannten Dingen gehören, daß es ihm nur gelungen sei, eine Lösung von früher nicht gekannter Konzentration herzustellen. Seine Methode beruht darauf, daß er Wasserglaslösung von höchstens 3 Proz. Gehalt im Überschusse mit Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,10 bis 1,13 versetzte und diesen Überschuß am besten gerade so weit mit

derselben Wasserglaslösung abstumpfte, daß noch kein Opalisieren der Flüssigkeit eintrat. Dann entsteht beim Erwärmen auf höchstens 25° eine ganz lockere Fällung, die man mit Hilfe eines Filters aus baumwollenem, etwas weitmaschigem Zeuge filtrieren und sorgfältig mit kaltem Wasser auswaschen kann, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Flüssigkeit den Niederschlag stets bedeckt. Dieser Niederschlag hat dann die Eigenschaft, nach 12—16stündigem Kochen (in Glasgefäßen!) fast vollkommen sich in Wasser, schneller bei Zusatz von Ammoniak, zu einer schwach milchig getrübten, gelbrot opalisierenden, im durchfallenden Lichte klar erscheinenden Flüssigkeit zu lösen. Wegen dieses Aussehens nimmt Kühn an, „daß sich die Kieselsäure in einem Mittelzustande zwischen bloßer Suspendierung und wirklicher Auflösung darin befindet", und trifft damit dem Nagel auf den Kopf. Man kann sie durch einfaches Einkochen im Becherglase bis auf 5—6 Proz. Säuregehalt, im Exsikkator über Schwefelsäure bis auf 10 Proz. und mehr konzentrieren und kann diese „Lösung" sogar kochen, ohne daß die Kieselsäure ausfällt. Alkohol erzeugt in ihr ein sehr zartes, lange in der Flüssigkeit schwebendes Pulver. Reichliche Mengen von Schwefelsäure koagulieren die „Auflösung", durch „Frost" (offenbar Ausfrieren) wird ein amorphes Pulver gefällt. Durch den elektrischen Strom tritt ebenfalls Fällung ein, und zwar scheidet sich die Hauptmenge der Kieselsäure an der Anode, eine geringere aber auch an der Kathode ab. Sämtliche Ausscheidungen sind unlöslich in Wasser. Die Flüssigkeit schmeckt adstringierend, aber nicht sauer, reagiert auch neutral auf Lackmustinktur. Sie läßt sich nach und nach eindunsten, wobei sie immer dicker wird und schließlich eine feste Masse von opalartigem Aussehen zurückläßt, die aber spezifisch viel leichter als Opal ist, z. B. auf Wasser schwimmt, sich aber dann vollsaugt und unter Annahme eines kristallklaren Aussehens untersinkt, sich aber in Wasser nicht wieder löst. Bei schwachem Glühen wird diese Masse dichter und ähnelt in hohem Grade dem Opal, in starker Glühhitze endlich wird sie wie der Opal weiß und undurchsichtig. Ich bin deshalb ausführlich auf die Kühnsche Arbeit eingegangen, weil sie ohne Zweifel als Grundlage aller späteren Untersuchungen über die Kieselsäure betrachtet werden muß und mit einer Reihe von Tatsachen sowohl als auch Anschauungen des Verfassers bekannt macht, die später bestätigt, erweitert und deren Gesetzmäßigkeiten eingehend studiert worden sind. Es sind das vor allen Dingen seine Versuche der Ent- und Wiederwässerung der Kieselsäure, die van Bemmelen später erschöpfend behandelt hat und dann seine Ansicht über die Natur der „Auflösung" als Mittelding zwischen Suspension und wahrer Lösung.

Fast zu gleicher Zeit wie Kühn hat Frémy[4]) ein Hydrosol der Kieselsäure (dissolution siliceuse oder eau siliceuse) durch Eintragen von Siliciumsulfid in Wasser neben Schwefelwasserstoff erhalten, welches sich mehrere Monate unverändert hält, wenn es verdünnt ist. Dagegen scheidet es gelatinöse Kieselsäure ab, wenn es konzentriert wird, wenn man es zum Sieden erhitzt oder wenn man lösliche, alkalisch reagierende Salze hineinbringt. Wird es im Vakuum ganz eingedampft, so hinterläßt es einen glasartigen und durchsichtigen Rückstand von wasserhaltiger, in Wasser unlöslicher Kieselsäure. Von der Feuchtigkeit der Luft wird SiS_2 selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu wasserfreiem Siliciumdioxyd umgesetzt, welches aber in Alkalien löslich ist. Dieses bietet sich in Pseudomorphosen nach den Kristallen des Siliciumsulfids dar. Der beim Eindunsten des Hydrosols im Vakuum

verbleibende Rückstand enthielt nach Fremys Analysen 16,7 Proz. H_2O, woraus er die Formel SiO_3, HO oder nach der heutigen Bezeichnung $3SiO_2 \cdot 2H_2O$ berechnet. Dieser Rückstand ist sehr hart, ritzt z. B. Glas. In Wasser gebracht, saugt er sich voll, indem er unter Knistern vollkommen rissig wird. Fremy weist darauf hin, daß durch Zersetzung der Alkalisilicate mit Säuren, z. B. bei Fällung von Wasserglaslösung mit Kohlensäure oder bei Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser die sich ausscheidende Kieselsäure nach dem Trocknen im Vakuum die gleiche Zusammensetzung zeigt. Alle Hydrate und auch das wasserfreie in Alkali lösliche Siliciumdioxyd geben beim starken Erhitzen im Windofen ein in Alkalilösung vollkommen unlösliches Siliciumdioxyd, welches Frémy dem Achat an die Seite stellt. Die in vielen Mineralquellen, z. B. den Geisyren, zugleich mit Schwefelwasserstoff gelöst enthaltene Kieselsäure glaubt Frémy der Zersetzung von Siliciumsulfid zuschreiben zu sollen.

Ähnlich wie Kühn ist Maschke[5]) zur Gewinnung einer „Lösung von Kieselsäure" verfahren. Er hat eine durch Fällung von Wasserglas mit Kohlendioxyd gewonnene, mit Wasser, wenig Salzsäure und abermals Wasser möglichst ausgewaschene Kieselsäuregallerte, die in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist (0,09 Teile Kieselsäure in 100 Teilen H_2O) in verschlossenen Gefäßen längere Zeit auf dem Wasserbade teils mit, teils ohne Zufügung weiterer Wassermengen erhitzt und hierdurch vollkommene Lösung der Gallerte erreicht. Eine solche verflüssigte Gallerte enthielt in 100 Teilen 2,49 Teile Kieselsäure. Durch Alkohol wird die Flüssigkeit nicht gefällt, wohl aber von konzentrierten Lösungen von Ammoniumcarbonat, Chlornatrium und Chlorcalcium zum Gelatinieren gebracht. Beim freiwilligen Eindunsten wird die Flüssigkeit schließlich dick sirupartig, um dann zu durchsichtigen Massen zu erstarren, die bei weiterem Austrocknen auseinanderbrechen und dann opalartige Platten geben. Sie werden bei gelindem Erwärmen trübe, beim stärkeren Erhitzen aber wieder klar. Auch beim Eintauchen in Wasser werden sie wieder klar, indem unter Zischen eine Menge Luftblasen entweichen. Die durch Erhitzen klar gewordenen Stücke werden an feuchter Luft trübe, emailleartig, klären sich aber beim Einbringen in Wasser unter Knistern. Auch die durch CO_2 aus Wasserglas gefällte Gallerte verhält sich ganz ähnlich beim Eintrocknen. Die Erscheinungen lassen sich immer wieder reproduzieren. Die Kieselsäure löst sich auch in geglühtem Zustande leicht in Alkali auf. Endlich wäre noch zu erwähnen, daß Maschke Kieselsäure aus ihrer heißen Lösung in Natriumcarbonatlösung in etwas anderer, aber auch in alkalilöslicher Form, die nicht in Wasser löslich ist, erhielt, daß dieselbe aber nach langem Erhitzen im Einschlußrohre immer schwerer löslich wird.

Weiter hat sich dann Graham[6]) sehr eingehend mit der Kieselsäure beschäftigt. Er brachte eine Lösung von Natriumsilicat in einen großen Überschuß von verdünnter Salzsäure und dialysierte die klare Flüssigkeit. Hierbei diffundiert außer der überschüssigen Salzsäure und dem durch die Umsetzung entstandenen Chlornatrium ein kleiner Teil des Siliciums (6—7 Proz. des gesamten Kieselsäuregehaltes). Nach vier Tagen ist das Volumen des Dialysatorinhaltes gewachsen, und mit Silbernitrat keine Reaktion auf Chlorionen mehr nachzuweisen. Die erhaltene farblose und vollkommen klare Flüssigkeit, die Graham als das Hydrosol der Kieselsäure bezeichnet, ist nicht unbegrenzt haltbar, wandelt sich vielmehr mit der Zeit in das Hydrogel

um, sie koaguliert, erstarrt zu einer Gallerte (pektisiert), indem die Viskosität, die zunächst nicht groß ist, immer mehr und zwar merklich von Tag zu Tag zunimmt. Dieser Übergang erfolgt um so schneller, je mehr SiO_2 das Hydrosol enthält und je kürzere Zeit die dialytische Reinigung durchgeführt wurde. Ebenso wird die Gelatinierung oder Pektisation durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. In kürzester Zeit wird die Koagulation dagegen hervorgerufen durch eine nur 0,01 prozent. Lösung „eines kohlensauren Alkalis oder einer kohlensauren Erde", auch „wenige Blasen Kohlensäure durch die Lösung geleitet, lassen diesen Erfolg nach einiger Zeit eintreten". Nicht koagulierend wirken Säure, neutrale und saure Salze, Ammoniak, Alkohol, Zucker. Salzsäure und Alkali machen das Hydrosol im Gegenteil beständiger. Ferner wird das Hydrosol koaguliert durch andere Hydrosole wie Leim, Tonerde und Eisenoxyd; ebenso wird die Koagulation bedeutend beschleunigt durch Einbringen pulverförmiger fester Stoffe, wie gestoßenen Graphits. Der Übergang des Hydrosols in das Gel ist mit einer geringen positiven Wärmetönung verbunden. Die durch Leimlösung mit dem Hydrosol der Kieselsäure entstehende Fällung enthält beide Komponenten in je nach den angewendeten Mengen oder nach der Art ihres Zusammenbringens wechselnden Verhältnissen. Auch die mit Kalkwasser entstehenden Fällungen zeigen dieselben Schwankungen der Zusammensetzung.

Das Grahamsche Hydrosol der Kieselsäure reagiert sauer, es kann durch eine äußerst geringe Menge Alkali neutralisiert werden. Graham nimmt an, daß hierbei kolloide Salze entstehen, die er als Collisilicate oder Co-Silicate bezeichnet. Deren Hydrosole sind beständiger als das Hydrosol der Kieselsäure, werden aber auch durch Kohlensäure und kohlensaure Salze koaguliert.

Die Gele der Kieselsäure können durch geringe Mengen von Alkali langsam wieder in Hydrosole umgewandelt (peptisiert) werden, und zwar genügt „1 Teil NaOH in 10000 Teilen H_2O gelöst, um 200 Teile Kieselsäure (in trockenem Zustande gerechnet) in 60 Minuten bei 100° C zu verflüssigen". Es ist nach Graham möglich, dieses Alkali durch Dialyse wieder zu entfernen.

Die Beobachtungen an seiner Kieselsäure haben Graham Gelegenheit gegeben, sich höchst bemerkenswerte und zum Teil durchaus moderne Anschauungen über die Natur des Hydrosols und den Vorgang der Pektisation zu bilden. Er fand, daß Kolloidsubstanzen in besonders stark ausgeprägtem Maße die Fähigkeit besitzen, an anderen Kolloiden, z. B. auch Glas, zu adhärieren, und nimmt nun an, gestützt auf die Beobachtung, daß das Hydrosol der Kieselsäure nach und nach immer viskoser wird, daß die Kolloidteilchen die Tendenz haben, sich zu vereinigen und zusammenzuziehen, wodurch diese Verdickung der Flüssigkeit zustande kommt. Zu dieser Annahme veranlaßt ihn aber weiter noch die Beobachtung, daß das ausgeschiedene Gel sich weiter zusammenzieht unter Trennung in einen Klumpen und ein Serum, ja daß es sogar möglich ist, unter Wahrung des Zusammenhanges der ausgeschiedenen Kieselsäure, diese schließlich vollkommen zu entwässern. Übrigens ist das durch Koagulation entstandene Gel nicht ganz unlöslich in Wasser, es ist um so löslicher, je wasserreicher die Kieselgallerte ist, z. B. gibt eine Gallerte, die 1 Proz. SiO_2 enthält, mit kaltem Wasser eine Lösung von 1 Teil Kieselsäure in ca. 5000 Teilen Wasser; eine solche, die dagegen 5 Proz. SiO_2 enthält, eine Lösung von ungefähr 1 Teil Säure in 10000 Teilen Wasser. Er

schließt daraus, daß die Kieselsäure, proportional mit dem Wasserverluste, immer schwerer löslich in Wasser wird, bis man schließlich zu der bei der Silicatanalyse erhaltenen staubigen, in Wasser ganz unlöslichen Kieselsäure gelangt.

Die Eigenschaft des Hydrosols der Kieselsäure, durch höchst geringe Mengen von Alkali neutralisiert zu werden, bringt Graham zu der Annahme, daß diese im Hydrosole ein sehr hohes Äquivalentgewicht besitzen müsse, eine Eigenschaft, die Graham auch bei einer Anzahl anderer Kolloidstoffe wiederfindet. Er weist direkt darauf hin, daß man wohl annehmen könne, daß „das Molekül einer Kolloidsubstanz durch Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sein möge". Es ist gewiß nicht als Zufall anzusehen, daß Sabanejew [7]) durch kryoskopische Bestimmungen zu ganz ähnlichen Schlüssen gelangt ist. Nach ihm gehört die Kieselsäure zu den typischen Kolloiden, da sie keine meßbare Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, also ein Mol-Gewicht, welches höher als 30000 anzunehmen ist, besitzen muß.

Endlich gibt die durch die Zeit und Einwirkung der schon erwähnten Substanzen eintretende Peptisation Graham Gelegenheit, seine Ansicht über diesen Vorgang zu äußern. Er hebt hervor, daß dieser Vorgang ein von selbst verlaufender ist, welcher nur durch den Zutritt mancher Substanzen beschleunigt wird, da sich diese nicht mit den betreffenden Kolloiden verbinden. Mit anderen Worten, er betrachtet die Koagulation des Kieselsäurehydrosols und anderer Hydrosole durch Elektrolyte und pulverförmige Substanzen als einen katalytischen Vorgang.

Nach Graham hat sich dann Grimaux [8]) unter anderem auch mit der Kieselsäure beschäftigt, als er die Zersetzung mannigfacher Äthyl- und Methylverbindungen (Ester und Alkylate) durch Wasser studierte. Er fand, daß bei der Verseifung des Kieselsäuremethylesters mit einem großen Überschusse von Wasser (8 g Ester durch 200 g Wasser) keine Ausscheidung von Kieselsäure stattfindet, sondern das Hydrosol gebildet wird, welches dem von Graham dargestellten fast vollkommen gleicht, nur noch etwas beständiger wie dieses ist, da es von Kohlensäure weder in der Kälte, noch in der Wärme koaguliert wird. Kochsalz und Kaliumsulfat erzeugen erst in großer Menge zugesetzt in der Wärme das Gel. Das Hydrosol läßt sich nach Grimaux von dem bei der Verseifung des Esters entstandenen Methylalkohol durch Erhitzung und Abdestillieren des letzteren befreien, würde also hiernach ein chemisch reines Hydrosol der Kieselsäure sein.

Grundlegende Versuche über den Zustand des Kieselsäuregels, das Verhältnis des Wassers zum SiO_2 in ihm und sein Verhalten gelösten Stoffen (Elektrolyten) gegenüber hat in jahrelanger, mühevoller und vorbildlicher Arbeit van Bemmelen [9]) angestellt. Vor allen Dingen hat er festgestellt, daß die Kieselsäure keine bestimmten Verbindungen mit Wasser bildet, wenn man die aus den Lösungen ausgeschiedene Gallerte trocknet, daß also sämtliche bisher in der Literatur vorkommenden Hydrate der Kieselsäure zu streichen sind, daß vielmehr der Wassergehalt der Kieselsäure nur abhängig ist von der Wasserdampftension der Umgebung. Dies zeigt sich deutlich bei der Entwässerung des Kieselsäuregels bei konstanter Temperatur. Während die Entwässerung eines Hydrates bei konstanter Temperatur so vor sich geht, daß mit konstanter Geschwindigkeit (richtiger: mit konstanter Tension) stets derselbe Wasserdampfdruck erreicht wird, solange noch dieses

Hydrat als Bodenkörper vorhanden ist, und Dissoziationsgeschwindigkeit und Wasserdampfdruck sofort eine sprunghafte Änderung erfahren, wenn dieses Hydrat vollkommen dissoziiert ist und ein neues Hydrat als Bodenkörper auftritt, erleidet sowohl die Entwässerungsgeschwindigkeit als auch der Wasserdampfdruck des Kieselsäuregels allmähliche Veränderungen, die von verschiedenen Faktoren abhängig sind.

Seine Versuchssubstanz hat van Bemmelen durch Behandlung von Natriumsilicatlösungen verschiedener Konzentration mit sehr verdünnter Salzsäure in geringem Überschusse und Versetzen mit so viel Tropfen Ammoniaklösung, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer blieb, dargestellt. Je konzentrierter die Ausgangslösung war, um so schneller koagulierte die Flüssigkeit und um so weniger Zusammenhang zeigte das ausgeschiedene Kieselsäuregel. Bei Gelen aus verdünnten Lösungen und zwar von 50 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 an aufwärts besitzt die Gallerte einen solchen Zusammenhang, daß sie auch nach dem Durchrühren wieder zu einem glasklaren Klumpen zusammenläuft und auch beim folgenden Entwässern ihren Zusammenhang vollkommen bewahrt. Das entstandene Gel hat dann van Bemmelen so lange im Mörser mit immer neuen Mengen Wasser verrieben und durch Dekantation ausgewaschen, bis die Chlorreaktion verschwunden war, was sehr lange Zeit in Anspruch nahm; endlich hat er auf einem Kolatorium das Gel abtropfen lassen und so zu seinen Versuchen verwendet. Hierbei haben besondere Versuche gezeigt, daß die Form des Gels, ob es in einem Klumpen oder in kleinen Körnern oder fein gerieben vorliegt, auf den Wassergehalt keinen Einfluß und auf die Entwässerungsgeschwindigkeit einen nur geringen Einfluß ausübt. Die für die Zusammensetzung des Gels allein maßgebenden Wasserdampftensionen der Umgebung hat van Bemmelen so hergestellt, daß er die Versuchssubstanz in dünner Schicht auf Uhrgläsern in Exsikkatoren über Schwefelsäure verschiedenen Wassergehaltes bis zur Erreichung des Gleichgewichts stehen ließ. Es zeigte sich nun, daß dieses Gleichgewicht, z. B. bei Entwässerung des Gels, welche von mm zu mm (an gewissen ausgezeichneten Punkten auch in noch engeren Grenzen) der Dampftension, beginnend von 12,7 mm, der Tension der mit Wasserdampf gesättigten Luft bei 15^0 (geringe Änderungen der Temperatur hatten nur sehr geringen Einfluß) geführt wurde, mit sehr verschiedener Geschwindigkeit in den verschiedenen Wässerungsstadien erreicht wird. van Bemmelen nahm das Gleichgewicht als erreicht an, wenn die Zusammensetzung des Gels sich in einem Tage nicht mehr als 0,01 Mol H_2O änderte. Dies entspricht nun aber nicht in allen Stadien der Entwässerung einem wirklichen Gleichgewicht, vielmehr tritt im ersten und manchmal auch im zweiten Stadium der Entwässerung (über diese Stadien wird noch besonders zu sprechen sein) noch ein sehr langsam verlaufender Wasserverlust ein, der aber im Verlauf vieler Monate, ja Jahre, höchstens 0,55 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 beträgt. Es entspricht dann die Kurve der Punkte des annähernd erreichten Gleichgewichts dem langsamsten Gange der Entwässerung. Im dritten Stadium der Entwässerung wird das endgültige Gleichgewicht schnell erreicht (innerhalb weniger Tage). Die Isotherme bei 15^0 hat nun schematisch folgende Gestalt (vgl. Fig. 1 auf folg. S.).

Die Kurve der Entwässerung, allgemein mit $A\downarrow$ bezeichnet, zerfällt in drei Teile, die oben erwähnten Stadien. Das erste Stadium der Entwässerung, mit $A\beta\downarrow$ bezeichnet, ist nicht umkehrbar, wenn die Entwässerung langsam vonstatten geht, vielmehr wird bei Wiederwässerung, also wenn das Gel einer

höheren Wasserdampftension ausgesetzt wird, nur wenig Wasser von ihm aufgenommen, indem $A\gamma\uparrow$ sowohl bei Wiederwässerung als auch bei neuerlicher Entwässerung bis zu dem Ausgangspunkte auf Kurve $A\beta\downarrow$ durchlaufen wird. Bei O ist ein deutlicher Knick in der Entwässerungskurve zu erkennen. Diesen Punkt nennt van Bemmelen den Umschlagspunkt, welcher sich dadurch kenntlich macht, daß das Gel von da an trübe wird. (Über diesen Umschlag unten mehr!) Vom Umschlagspunkte an wird die Kurve wieder fast horizontal, $A\alpha\beta\downarrow$, und verläuft ganz ähnlich wie der Kurventeil $A\beta\downarrow$. Auch $A\alpha\beta\downarrow$ ist nicht umkehrbar bei Wiederwässerung. Bei O_1 tritt abermals ein Knickpunkt in dem Verlaufe der Kurve ein und nun wird vom Gel bei Herabminderung der Wasserdampftension der Umgebung nur wenig Wasser und dieses schnell abgegeben, der Wassergehalt des Gels wird aber auch bei der Dampfspannung Null der Gasphase niemals Null. $A\alpha\downarrow$ ist umkehrbar und wird bei Wiederwässerung als $Z\alpha\uparrow$ rückwärts bis zum Knickpunkte O_1 durchlaufen, von dort an verläßt die Wiederwässerungskurve Z die Entwässerungskurve A und bildet zunächst einen Teil

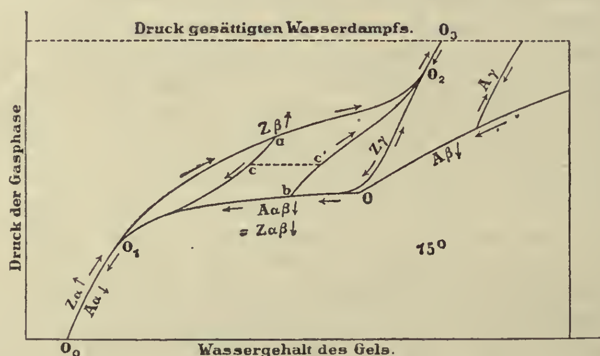


Fig. 1.

$Z\beta\uparrow$, der ähnlich, aber stets bei höherer Dampfspannung verläuft wie $A\alpha\beta\downarrow$. Bei O_2 tritt in dieser Kurve, und zwar vollständig analog dem Punkte O, bei einer Konzentration der Dampfphase, die 2—3 mm höher ist, und einem Wassergehalte des Gels, der um 0,15 Mol H_2O mehr beträgt, als dem Punkte O entspricht, ein Knickpunkt auf, von dem an die Wiederwässerung schnell erfolgt, aber nur wenig Wasser aufgenommen wird, Kurve $Z\gamma\uparrow$, ähnlich den Kurven $A\gamma\uparrow$, bis zum Punkte O_3 bei gesättigtem Dampf. $Z\gamma\uparrow$ ist meist bis zum Punkte O_2 umkehrbar, verläuft aber dann nicht in $Z\beta\uparrow$ rückwärts, denn dieser Kurventeil ist ebensowenig umkehrbar wie $A\alpha\beta\downarrow$, sondern strebt wieder annähernd auf den Punkt O zu. Hier erfolgt abermals ein Knick und die Wiederentwässerung, also die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$, verläuft ganz oder annähernd in den Bahnen der Kurve $A\alpha\beta\downarrow$. Da $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ nicht umkehrbar sind, so werden von Punkten dieser Kurven aus bei Wiederwässerung bzw. Wiederentwässerung Zwischenkurven durchlaufen, die in die Richtung der Kurven $Z\beta\uparrow$ bzw. $A\alpha\beta\downarrow$ streben und schließlich in diese übergehen.

Es macht sich nun eine Reihe von Einflüssen auf den Verlauf der Kurve und die Lage der ausgezeichneten Punkte O geltend. Diese Einflüsse sind:

a) Verschiedenheiten in der Herstellung der Gele (z. B. Zersetzung verschieden konzentrierter Wasserglaslösungen durch Salzsäure),

b) Größe der Entwässerungsgeschwindigkeit,
c) Alter des Gels,
d) Einwirkung von verschiedenen Temperaturen.

a) Je verdünnter die Lösungen, aus denen das Gel hergestellt wird, sind, um so später tritt der Umschlagspunkt O ein, um so weiter wird er in der Figur nach links und unten, also zu Punkten niederen Wassergehaltes des Gels und kleineren Drucken der Dampfphase verschoben. Größere Konzentration der Ausgangslösungen verschiebt den Punkt O in der entgegengesetzten Richtung, das Wasserabsorptionsvermögen des Gels ist kleiner.

b) Wird die Entwässerung bei einem großen Wassergehalt des Gels begonnen und dann unter stets um 1 mm abnehmenden Drucken der Dampfphase (jedesmal bis zum annähernden Gleichgewicht) fortgesetzt, so ist diese Entwässerung verhältnismäßig die langsamste, wie oben schon angedeutet wurde. Wenn die Entwässerung dagegen bei einem Dampfdrucke begonnen wird, der ganz in der Nähe des Umschlagspunktes liegt, so ist die Entwässerung verhältnismäßig die schnellste. Je schneller die Entwässerung vor sich geht, um so



Fig. 2.

weiter wird O nach links verschoben, um so später tritt also Umschlag ein, um so kürzer wird der Kurventeil $A\alpha\beta\downarrow$, und um so größer wird das Absorptionsvermögen des Gels.

c) Versuche mit Gelen, die 3 Monate, $2^1/_2$, $3^1/_2$, endlich 17 Jahre lang mit 50 H_2O und darüber vor der Entwässerung aufbewahrt wurden, lehrten, daß bei der Entwässerung mit zunehmendem Alter des Gels der Umschlag immer früher eintritt, O also stark nach rechts oben verschoben wird. Dadurch wird $A\alpha\beta\downarrow$ immer länger, das Absorptionsvermögen geringer.

Die Einflüsse von a, b und c summieren sich, so daß durch Zusammenwirkung dieser Faktoren folgende Grenzfälle in der Entwässerung herbeigeführt werden können. Wenn ein Gel, welches aus einer verhältnismäßig sehr konzentrierten Wasserglaslösung bereitet (A_7)*) und sehr lange mit hohem Wassergehalte (ca. 50 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2) aufbewahrt wurde (2 bis 3 Jahre), weiter entwässert wird, so liegt der Umschlagspunkt O bei sehr hoher Konzentration der Dampfphase und wird weit nach links nach Stellen geringen Wassergehalts des Gels verschoben. Der Kurventeil $A\beta\downarrow$ ist dann sehr lang und der Kurventeil $A\alpha\beta\downarrow$ verschwindet, während $A\alpha\downarrow$ sehr steil abfällt. Die Kurve besteht dann nur aus zwei Teilen, einem fast vertikalen umkehrbaren Zweig und einem horizontalen, hoch gelegenen Teil, der bis ungefähr 4 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 umkehrbar ist (Kurve a in Fig. 2).

*) Sie enthielt 7 Proz. SiO_2.

Ein zweiter Grenzfall entsteht, wenn ein Gel A_I schnell und so nahe als möglich bis an den Umschlagspunkt heran entwässert und dann vor dem Umschlag einige Jahre bei konstantem Dampfdruck aufbewahrt wird. In dieser Zeit verliert es eine beträchtliche Menge Wasser. Wird dann das Gel in normaler Weise weiter entwässert, so fällt der Umschlagspunkt O so weit nach links und unten, daß der Kurventeil $A\alpha\beta\downarrow$ ganz verschwindet und die Entwässerungskurve wieder aus zwei Zweigen besteht, einem horizontalen und einem umkehrbaren, steilen, fast vertikalen. Endlich kommt noch die von O ausgehende umkehrbare, steile Kurve $Z\gamma\uparrow$ hinzu (Kurve b in Figur 2). Die schematische Figur 2 veranschaulicht die beiden Grenzfälle.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Änderungen, welche die Lage der ausgezeichneten Punkte O, O_1, O_2 und O_3 durch die erwähnten Einflüsse erfährt.

	Punkt O	Punkt O_1	Punkt O_2	Punkt O_3
Dampfdruck in mm	variierend von 4,5—11	variierend von 3—8	variierend von 6—11,5	12,67
Wassergehalt des Gels in Mol H_2O	variierend von 1,3—5	variierend von 0,6—1,0	variierend von 1,4—3,6	variierend von 1,6—3,7

Den größten Einfluß auf das Wasserabsorptionsvermögen der Kieselsäuregele hat jedoch die Einwirkung erhöhter Temperatur. Es nimmt ab, je länger und höher ein Gel erhitzt wurde. Die ganze Kurvenfigur wird dadurch entsprechend nach links und nach unten verschoben und eingeschrumpft, behält aber ihre allgemeine Form bei. Nach wiederholtem und starkem Glühen in einem Hempelofen saugt schließlich ein Kieselsäuregel überhaupt kein Wasser mehr ein, wenn es auch selbst in flüssiges Wasser getaucht wird, und das spezifische Gewicht (das bei einem frischen Gel A_I 1,2 betragen hatte) steigt, bis es schließlich das der amorphen oder Opalkieselsäure erreicht.

Von den aufgefundenen Tatsachen hat van Bemmelen sich folgendermaßen Rechenschaft geben können. Zunächst geht aus den Kurven hervor, daß das Wasser im Gel nicht chemisch gebunden sein kann, sondern nur absorbiert ist. Desgleichen muß aus ihnen gefolgert werden, daß nicht das gesamte Wasser mit gleichmäßiger Kraft festgehalten wird, sondern daß schwächer und stärker gebundenes Wasser im Gel enthalten ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß das Wasser um so schwerer zu entfernen ist, also um so mehr der Dampfdruck der Gasphase erniedrigt werden muß, je mehr Wasser vom Gel schon abgegeben worden ist. Das zeigt sich besonders an der Kurve $A\alpha\downarrow$. Auch bei der Auspressung des Wassers durch Druck macht sich diese Regel geltend, es ist um so höherer Druck zur Auspressung des Wassers nötig, je weniger Wasser das Gel noch enthält. Aus einem unentwässerten frischen Gel wird zunächst schwach gebundenes Wasser abgegeben, daher der fast horizontale Verlauf des Anfangs der Kurve $A\beta\downarrow$, die sich aber später doch nach abwärts biegt, d. h. die Wasserabgabe ist schon schwieriger geworden. Vom Punkte O ab verläuft die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ zunächst wieder fast horizontal, es wird wieder schwach gebundenes Wasser abgegeben: es ist eine Umwandlung des Gels eingetreten (siehe später!). Von O_1 an wird nur noch stärker gebundenes Wasser abgegeben.

Kann man schon aus diesen Tatsachen einen Schluß ziehen auf die Beschaffenheit des Gels, der noch durch die später zu besprechenden Erscheinungen bei weiterer Entwässerung, nachdem der Umschlag im Punkte O eingetreten ist, bekräftigt wird, so möchte ich bei dieser Gelegenheit einige Arbeiten über den Bau von Gelen streifen, die auch van Bemmelen zur Erklärung der Erscheinungen am Kieselsäuregel benutzt hat. Es war Bütschli[10]), der sich mit den sogenannten Niederschlagsmembranen, Schäumen und Gallerten sehr eingehend beschäftigt hat und durch mikroskopische Untersuchungen eine waben- und zellenförmige Struktur hat feststellen können. Sowohl Kieselsäuregel von van Bemmelen als auch in der Natur vorkommende wasserhaltige Kieselsäure, wie Hydrophan, Halbopal, Edelopal und der Tabaschir zeigen unter dem Mikroskope dieselben Wabengebilde, welche besonders deutlich in gewissen Stadien des Austrocknens hervortreten.

Van Bemmelen macht sich nun folgende Vorstellung vom Mechanismus der Entwässerung (durch Verdampfung) und der Wiederwässerung (durch Absorption) der Hydrogele. Das in den Zellenhohlräumen enthaltene Wasser ist schwach, das in der Zellensubstanz enthaltene aber stärker gebunden, weshalb das erstere auch schon bei relativ höherer Konzentration der Dampfphase abgegeben werden kann, als das zweite.

Im ersten Stadium der Entwässerung, auf dem Zweige $A\beta\downarrow$ der Kurve, ziehen sich die Zellen entsprechend der Wasserabgabe zusammen. Die Zellen sind aber nicht imstande, sich auf die ursprüngliche Größe wieder auszudehnen, nehmen deshalb bei Wiederwässerung nur sehr wenig Wasser auf (Kurven $A\gamma\uparrow$). Beim Eintauchen solcher schon wenig entwässerter Gelstücke in Wasser beobachtet man dann oft ein Auseinanderspringen derselben, offenbar infolge unregelmäßiger Ausdehnung der Zellen.

Wird ein Gel dann weiter entwässert, so tritt, wie oben gesagt, der Umschlagspunkt ein, der sich durch eine weiße Trübung des Gels kenntlich macht. An mehreren oder einer Stelle des Gels, das bis dahin noch hell durchsichtig oder schwach opalisierend war, beginnt sie und breitet sich allmählich über die ganze Gelmasse aus. Der Eintritt des Umschlages kann durch unbekannte Ursachen verzögert werden, wodurch oft Unregelmäßigkeiten im Wasserverlust bei der Entwässerung auftreten. Vom Punkte O an zieht sich das Zellengewebe in der Regel nicht mehr zusammen, und das Gelvolumen bleibt von nun an konstant. Es wird nun an Stelle des aus den Zellenhohlräumen verdampfenden Wassers Luft aufgenommen. Bei stark modifizierten Gelen aber (z. B. bei einem aus $SiCl_4$ und Wasser entstandenen und einem Gel A_5, welches 15 Jahre lang vor der Entwässerung aufbewahrt wurde) dauert die Einschrumpfung der Zellen bei der Entwässerung auch jenseits O noch fort, so daß das Konstantwerden des Volumens nicht mit dem Umschlag zusammenfällt, sondern erst später eintritt. Diese Versuche haben also erwiesen, daß der Umschlag nicht zusammenzufallen braucht mit der Bildung luftgefüllter Poren im Gewebe. Vielmehr sind diese zwei Erscheinungen unabhängig voneinander: die Poren erzeugen keine Trübung, sondern es tut dies der Umschlag, welcher eine neue Koagulation, d. h. die Bildung eines neuen, und zwar gröberen oder festeren, noch Flüssigkeit enthaltenden Zellengewebes ist. Die Trübung nimmt bei weiterer Entwässerung, also auf Kurventeil $A\alpha\beta\downarrow$, zu, erreicht in der Regel ein Maximum und verschwindet dann allmählich wieder, bis beim Punkte O_1 das Gel glasartig durchsichtig geworden ist. Nur bei stark modifizierten Gelen

bleibt sie bestehen. Van Bemmelen hat mit vollstem Recht diesen Kurventeil in Parallele mit der Entmischung zweier Flüssigkeiten gestellt. Denn offenbar besitzen die kapillaren Kanälchen im Gel auch nach dem Umschlag wesentlich kleinere Abmessungen als die Wellenlänge des Lichts, so daß der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen zwischen Gelgewebe und Luft keine sichtbare Erscheinung in diesem Falle hervorrufen kann. Van Bemmelen nimmt vielmehr an, daß vom Umschlagspunkte an ein Zusammenfließen*) der festen Gelteilchen um die Hohlräume herum stattfindet, welches im Punkte O_1 gerade beendet ist. Die Beweglichkeit ist aber bei stark modifizierten Gelen nicht groß genug, so daß eine sichtbare Inhomogenität bestehen bleibt und die Trübung bei O_1 nicht mehr verschwindet.

Daß vom Gel Luft aufgenommen wurde, zeigt sich auch sichtbar dadurch, daß beim Eintauchen des Gels in flüssiges Wasser die Luft in Form von Blasen abgegeben wird. Es wird also auf jeden Fall Wasser vom Gel wieder aufgenommen, aber wenn man das Gel höheren Dampfdrucken aussetzt, wird nicht dieselbe Menge Wasser wieder aufgenommen, die bei der Entwässerung diesem Dampfdruck entsprach, vielmehr bleibt das Gel gegen seinen früheren Wassergehalt bei einem bestimmten Dampfdruck im Rückstand; es tritt die Erscheinung der Hysteresis auf, das Absorptionsvermögen hat abgenommen. Daher kommt es, daß $A\alpha\beta\downarrow$ bei Wiederwässerung nicht rückwärts durchlaufen wird, vielmehr treten die neue Kurve $Z\beta\uparrow$ oder von jedem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ ausgehend die Zwischenkurven, die nach $Z\beta\uparrow$ und $Z\gamma\uparrow$ streben, auf. Auch bei der Wiederentwässerung ist dasselbe zu beobachten, es tritt die Hysteresis ein, $Z\beta\uparrow$ ist nicht umkehrbar, von jedem Punkt dieses Kurventeils wird eine Zwischenkurve, die nach $Z\alpha\beta\downarrow$ strebt, durchlaufen. Hierauf beruht nun eine im ersten Momente höchst paradox anmutende Erscheinung, daß bei Aussetzung eines Gels, welches einen Punkt a der Kurve $Z\beta\uparrow$ erreicht hat, gleichzeitig mit einem Gel, welches einen Punkt b der Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ erreicht hat, so zwar, daß das erste Gel weniger Wasser enthält als das zweite, auf eine Dampfspannung, die zwischen den für die erreichten Punkte geltenden liegt (die punktierte Linie), das erste Gel noch Wasser verliert (Punkt c), das zweite dagegen Wasser aufnimmt (Punkt c'). Die Verhältnisse werden unmittelbar aus Figur 1 klar.

Was nun den Druck der im Gel vom Umschlagspunkte an bei der Entwässerung aufgenommenen Luft betrifft, so hat van Bemmelen auch hierüber sich Rechenschaft gegeben. Er ermittelte durch Versuche das Volumen der in den Zellenhohlräumen eingeschlossenen Luft, dann das Volumen der Gelsubstanz und deren spezifisches Gewicht und verglich dieses mit dem spezifischen Gewicht des Gels samt Hohlräumen. Hieraus berechnete er das Volumen der Hohlräume und verglich dieses mit dem Volumen der ausgetretenen Luft. Mithin konnte er den Druck, unter dem diese absorbiert ist, berechnen. Da das Volumen der Hohlräume um so größer ist, je höher O liegt (altes, aus konzentrierter Lösung entstandenes Gel) und mit dem Niedrigerwerden von O abfällt (frisches Gel), und da die durch jeden Hohlraum absorbierte Luftmenge in beiden Fällen nicht sehr verschieden ist, so ist dieses in letzterem Falle mit viel höherem Drucke absorbiert. Der

*) Dieses Zusammenfließen von festen Teilchen ist eine bei Phosphor, Blei, Zinn und anderen Metallen und Legierungen bekannte Erscheinung, wenn Druck oder Erwärmung angewendet werden.

Druck schwankt zwischen 4 und 2 Atmosphären. Ebenso ist bei Wasseraufnahme in den größeren Poren mehr Wasser, aber mit geringerer Kraft gebunden.

Einige auf andere Weise von van Bemmelen, z. B. durch Zersetzung des Methylsilicats, des Siliciumchlorids, endlich des Siliciumfluorids mit Wasser dargestellte Kieselsäuregele, zeigen prinzipiell vollkommen das gleiche Verhalten bei Ent- und Wiederwässerung, wie die durch Zersetzung des Alkalisilicats mit Salzsäure erhaltenen Gele, nur sind die unter gleichen Verhältnissen absorbierten Mengen Wasser verschieden untereinander. Das durch Zersetzung von Natriumsilicat aus verdünnten Lösungen entstandene Gel verliert am leichtesten sein Wasser und nimmt es ebenso leicht wieder auf. Das aus Fluorsilicium gewonnene Gel steht am meisten abseits, es ist ein höchst voluminöses Pulver und enthält am wenigsten Wasser unter gleichen Verhältnissen im Vergleich zu den anderen, hält es aber am festesten. Die Verschiedenheit liegt nur im Bau der Zellen. Eine in der Natur vorkommende wasserhaltige Kieselsäure ist der an der Septa der Internodien von Bambusarten oft auftretende Tabaschir. Er wurde hauptsächlich eingehend von Brewster (1819—1828) und Cohn (1889)[11]) untersucht. van Bemmelen hat sich mit der Abhandlung des letzteren beschäftigt. Aus seinem Berichte geht hervor, daß sich auch der Tabaschir ganz wie seine künstlich frisch aus verdünnter Silicatlösung hergestellte Kieselsäure bei Entwässerung und Wiederwässerung verhält. Er besitzt beim Herausnehmen aus den Bambusstäben nach Poleck noch $5^1/_2$ bis 6 Mol H_2O und verliert das Wasser an trockener Luft bis auf ca. 0,1 Mol H_2O. Ganz entwässert nimmt er 7 bis 8 Mol H_2O auf. Der entwässerte Tabaschir ist durchsichtig, enthält aber $^3/_4$ seines ganzen Volumens Luft, die durch allerlei Flüssigkeiten ersetzt werden kann. Der Tabaschir wird undurchsichtig trübe, wenn er teilweise Luft, teilweise Wasser absorbiert enthält. Er scheint sich nach den Angaben Cohns nur dadurch von dem von van Bemmelen dargestellten, vorhin erwähnten Kieselsäuregel zu unterscheiden, daß er ein noch größeres Absorptionsvermögen und größere Zwischenräume zwischen den Zellwänden besitzt. Auch scheint er sich weniger als das künstliche Gel durch Hitze zu modifizieren, doch kann dies auch an der von Cohn benutzten Höhe und Dauer der Erhitzung, über die nichts Näheres ausgesagt ist, liegen. Eine Isotherme der Entwässerung des Tabaschirs bei 15^0 ist nicht aufgestellt worden.

In neuerer Zeit hat Tschermak[11a]) die Ansicht vertreten, daß die durch Säuren aus zeolithischen, natürlichen Silicaten abgeschiedenen Kieselsäuren Hydrate bestimmter Zusammensetzung (z. B. SiO_2 mit 2, 1,5, 1, 0,5 usw. H_2O) seien, da ihre Entwässerungskurven Knicke aufweisen. Im Gegensatze hierzu hat van Bemmelen darauf hingewiesen, daß der Wassergehalt dieser Säuren ganz von dem Wasserdampfdrucke abhängt und sich mit diesem kontinuierlich ändert. Demnach sind die von Tschermak beobachteten Knickpunkte nichts anderes als Umschlagspunkte.

Die Kieselsäure ist nun, wie alle amorphen Substanzen, auch imstande, gelöste Stoffe aus ihren Lösungen aufzunehmen, zu absorbieren. Es tritt hierbei aber keine chemische Verbindung ein, weshalb van Bemmelen den Ausdruck Absorptionsverbindungen für derartige Erscheinungen vorgeschlagen hat.

Da van Bemmelen[12]) wohl als einer der ersten derartige Absorptionsversuche systematisch angestellt hat, seien hier einige allgemeine Bemerkungen

über die Absorption gelöster Stoffe durch amorphe Stoffe eingeschaltet. Es ist die von einer bestimmten Menge eines Hydrogels absorbierte Menge eines gelösten Stoffes abhängig:

1. von der Natur und dem physikalischen Zustand des Hydrogels (demnach auch von den Änderungen, die er durch die Zeit oder irgendwelche Einwirkungen erfahren hat, also von seiner Vorgeschichte),

2. von der Temperatur,

3. von der Konzentration der Lösung, nachdem Gleichgewicht zwischen Hydrogel und Lösung eingetreten ist. Aber die absorbierte Menge ist nicht proportional der Konzentration der Lösung, der Absorptionsfaktor $K = \frac{c_{Koll.}}{c_{Lös.}}$ ist nicht konstant, sondern aus verdünnten Lösungen wird relativ viel mehr aufgenommen als aus konzentrierten und die Absorption nähert sich einem Grenzwerte. Trägt man daher die Menge absorbierter Substanz, bezogen z. B. auf ein Mol des Hydrogels als Ordinate und die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht als Abszisse in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve, die zunächst mehr oder weniger stark ansteigt und dann sich asymptotisch einer Geraden nähert. Folgende schematische Figur veranschaulicht diese Verhältnisse.

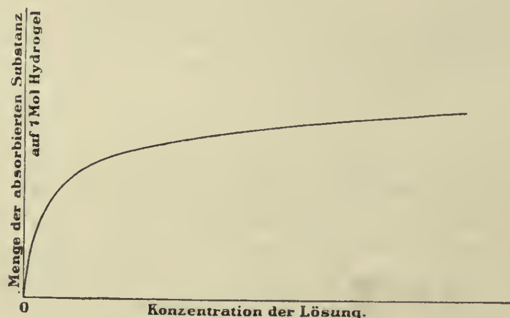


Fig. 3.

Über die von van Bemmelen untersuchte Absorption von wahrhaft gelösten Stoffen durch das Gel der Kieselsäure ist, da die Verhältnisse hier nicht so eingehend wie an anderen Gelen, z. B. der Zinnsäure, untersucht wurden, nur zu sagen, daß das Absorptionsvermögen der Kieselsäure für Säuren und Salze (z. B. HCl, HNO_3, H_2SO_4; KCl, KNO_3, K_2SO_4) nur schwach ist. Es nähert sich der Absorptionsfaktor K bald einem Grenzwert, wird also annähernd konstant, und die Absorptionskurve nähert sich einer Geraden. Die Absorption besteht dann, wenn das Gel selbst stark wasserhaltig ist, z. B. bei gesättigtem Wasserdampf aufbewahrt wurde, hauptsächlich darin, daß so viel von dem gelösten Stoffe in das Wasser des Kolloides diffundiert, bis dieses gleiche Konzentration mit der Lösung hat, die Absorption ist annähernd der Konzentration der Lösung und der Menge des in dem Kieselsäuregel absorbierten Wassers proportional. Nur für K_2SO_4 ist die Absorption etwas größer. Wurde dagegen die Kieselsäure bei 100^0 entwässert, wobei sie noch 0,2 Mol H_2O enthält, so absorbiert sie fast ungeändert die Lösung selbst, bis sie damit gesättigt ist, so daß die Konzentration der Lösung sich nur wenig oder gar nicht ändert. Es ist ja bekannt, daß die absor-

bierten Stoffe durch Waschen der Kieselsäure nur unvollständig entfernt werden können. van Bemmelen hat aber gefunden, daß durch Behandeln der Kieselsäure mit Lösungen anderer Salze jene vollkommen entfernt und durch diese ersetzt werden. So kann in Kieselsäure enthaltenes Aluminiumchlorid durch reines Wasser nicht vollkommen, dagegen vollständig durch Kaliumsulfat oder Chlorkaliumlösung ausgewaschen werden, wobei diese Salze in die Kieselsäure übergehen.

Besonders interessant ist endlich das Verhalten der Kieselsäurehydrogele zu Alkalien und zu Salzen schwacher Säuren, wie der Kohlensäure, Phosphorsäure und Borsäure[13]). Eine kleine Menge Alkali wird vom Kieselsäuregel fast vollkommen aufgenommen, und es sind dann in Lösung nur äußerst geringe Mengen Alkali und Kieselsäure nachweisbar. Größere Alkalimengen bringen merkbar die Kieselsäure in Lösung, und zwar nimmt die in Lösung gegangene Kieselsäure mit der Zeit zu. Kohlensaure Salze werden von Kieselsäure zum Teil zersetzt, es wird Alkali aufgenommen und in die Lösung geht eine dem aufgenommenen Alkali äquivalente Menge Bicarbonat. Bei sehr wenig Carbonat ist diese Zersetzung vollständig. Sogar $CaCO_3$ wird auf diese Weise zersetzt. Dasselbe ist der Fall, wenn auch in geringerem Grade, wenn Lösungen von Na_2HPO_4 mit Kieselsäure in Berührung kommen, es wird etwas NaOH aufgenommen und eine äquivalente Menge NaH_2PO_4 findet sich in der Lösung. Ebenso wird Natriumborat teilweise in Biborat verwandelt. Es geht dies so weit, daß aus einer Lösung, die sowohl festes $CaCO_3$ als KCl enthält, KOH von der Kieselsäure adsorbiert wird und $CaH_2(CO_3)_2$ in äquivalenter Menge in der Lösung auftritt. Offenbar wird aus dem in Lösung befindlichen sehr kleinen Teil des $CaCO_3$, welches wieder zum Teil durch hydrolytische Spaltung in $Ca(OH)_2$ und $CaH_2(CO_3)_2$ zerfällt, zunächst $Ca(OH)_2$ vom Gel aufgenommen, dieses aber durch KCl substituiert, so daß dann das Gel KOH absorbiert, während $CaCl_2$ in Lösung geht.

Wenn ein Hydrosol in einer Lösung, die andere Stoffe (kolloide oder kristalloide) gelöst enthält, gelatiniert, dann absorbiert es diese nach den vorher beschriebenen Gesetzen. Dabei können Komplikationen eintreten, wie z. B. im Falle der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden auf das Kieselsäurehydrosol. Auch diesen Fall hat van Bemmelen untersucht. Wäßrige Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden gelatinieren das Hydrosol der Kieselsäure. Bei Alkalien ist die Gelbildung jedoch nur vorübergehend, da diese die Kieselsäure schnell peptisieren und in Lösung bringen. Die Absorptionsgesetze gelten im Anfange aber bei der Gelbildung auch hier, dann beginnt die umgekehrte Wirkung. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus zwischen der absorbierenden Kraft des Gels für die Alkalien und der lösenden Kraft der Alkalien für das Gel. Bei der Einwirkung von Bariumhydroxyd auf das Kieselsäurehydrosol können außerdem noch kristallinische Verbindungen gebildet werden. Schon eine geringe Menge $Ba(OH)_2$ gelatiniert das Hydrosol von SiO_2 (es entsteht ein sehr voluminöses Gel) und Baryt wird absorbiert. Dabei ist auch nach längerer Zeit keine Bildung kristallinischer Verbindungen zu bemerken, und die Menge Baryt, welche sich in der Lösung befindet, ist geringer, als der Löslichkeit des Bariumsilicats entspricht. Die Absorption geschieht auch hier nach dem oft erwähnten Gesetze. Wenn jedoch die absorbierte Menge über 0,5 Mol $Ba(OH)_2$ auf 1 Mol SiO_2 steigt, so bilden sich allmählich Kristalle von $BaSiO_3 \cdot 6H_2O$, welche sich an der Glaswand des Gefäßes absetzen. Die Bildung geht um so schneller vor

sich und die Kristalle sind um so besser ausgebildet, je mehr sich die absorbierte Menge 1 Mol $Ba(OH)_2$ auf 1 Mol SiO_2 nähert. Von einem Absorptionsgleichgewicht kann natürlich nach Ausscheidung der Kristalle nicht mehr die Rede sein.

Diese Verhältnisse sind nicht allein theoretisch interessant, sondern haben auch große Bedeutung für die Landwirtschaft[13]). van Bemmelen hat nämlich gefunden, daß Ackererde, welche mit starker Salzsäure ausgekocht wurde, sich genau wie das Kieselsäuregel verhält, d. h. von Alkalisalzen starker Säuren nur sehr minimale Mengen, dagegen reichliche Mengen von Basen absorbiert und Salze schwacher Säuren in der beschriebenen Weise zersetzt. van Bemmelen schreibt dieses Verhalten direkt dem in dieser vorbehandelten Ackererde aus dem Ton erzeugten und darin ungelöst gebliebenen Kieselsäuregel zu, indem die Alaunerde gelöst und entfernt ist. Nicht mit Salzsäure behandelte Ackererde absorbiert nämlich auch die Kationen der Alkali- und Erdalkalisalze starker Säuren, indem äquivalente Mengen anderer Alkali- und Erdalkalikationen in Lösung gehen. Auch zeolithische, d. h. durch Salzsäure zersetzbare Silicate enthaltende Mineralien verhalten sich in dieser Hinsicht wie die nicht mit Salzsäure behandelte Ackererde, während andere Erden, wie Kaolin, welche viel ärmer an durch Salzsäure zersetzbaren Silicaten sind, sich mehr wie die mit Salzsäure ausgezogene Ackererde verhalten. Endlich können der mit Salzsäure ausgezogenen Ackererde die Eigenschaften der rohen Ackererde wieder erteilt werden durch Behandlung mit Calcium- und Natriumcarbonat, weil die Kieselsäure daraus saure Salze bildet. Es sind also die durch Salzsäure zersetzbaren Silicate in der Ackererde, die ihr Verhalten Salzlösungen gegenüber hervorrufen, und man kann diese Eigenschaften, wie es van Bemmelen auch getan hat, durch Absorptionswirkung mit gleichzeitiger Substitution erklären. Dagegen handelt es sich beim Kieselsäuregel und der mit Salzsäure ausgezogenen Ackererde um reine Absorptionsvorgänge. Die Substitution bei der Ackererde und ebenso auch bei künstlichen kolloiden Calciumaluminiumsilicaten, die sich wie die Ackererde verhalten, entspricht dem Absorptionsvermögen der Silicat- und Humuskomplexe für die verschiedenen Kationen. Diese folgen sich, von dem am stärksten absorbierten angefangen, in der Reihenfolge: $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$. Infolgedessen kann auch $K^{\cdot}$ am wenigsten durch $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$ substituiert werden, am meisten aber umgekehrt $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$ durch $K^{\cdot}$. Die Absorption erfolgt auch hier nach denselben Gesetzen wie bei der Kieselsäure. Das Verhältnis der Konzentration des gelösten Stoffes im Kolloid, also hier der Erde, zur Konzentration der Lösung ist nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösung stark ab, die Absorption im Kolloid nähert sich einem Grenzwerte. Eine eigentliche Absorptionswirkung der Erde ist auch hier nur deutlich zu bemerken, wenn sie wasserhaltig ist. Ist sie lufttrocken oder gar bei 100^0 getrocknet, so wird die Konzentration der Elektrolytlösung nicht verändert, die Absorption verschwindet scheinbar, weil die ganze Lösung aufgenommen wird. Ja bei Moorböden kann es sogar in diesem Falle vorkommen, daß die Lösung konzentrierter wird, also eine negative Absorption zu beobachten ist, weil der Humus mehr Wasser als Elektrolyte absorbiert. Das Salz ist offenbar im absorbierten Wasser weniger löslich, als in dem Wasser außerhalb der Erde.

Über die Gerinnungsgeschwindigkeit des Kieselsäurehydrosols hat Flemming[14]) sehr eingehende Versuche angestellt. Doch hat er hierbei

kein durch Dialyse gereinigtes Hydrosol verwenden können, weil das Hydrosol vom Momente seiner Bildung an, sofort beim Zusammenbringen der Komponenten: Alkalisilicat und Säure in Umwandlung in das Gel begriffen ist. Vielmehr hat er gerade diesen Punkt des Zusammenbringens der Reagenzien als Nullpunkt der Messung verwendet und als Erstarrungspunkt den Zustand angesehen, in dem die Mischung entweder aus einer Kapillare nicht mehr austropft oder beim Umkehren eines sie enthaltenden Reagenzglases nicht mehr ausfließt, oder endlich, wenn die Masse den Durchtritt von Gasblasen nicht mehr erlaubt (mit einem automatischen Apparat ermittelt). Flemming hat hierdurch den Einfluß geringer Säure- resp. Alkalisilicatüberschüsse bei im übrigen gleichbleibendem Volumen der Gesamtflüssigkeit und äquivalenter, ebenso gleichbleibender Alkalisilicat- und Säuremenge auf die Erstarrungszeit der Mischung ermittelt und auch den Einfluß der Temperatur und Konzentration der SiO_2 in der Lösung studiert. Dabei wurde stets die Alkalisilicatlösung in die Säurelösung gegossen. Er konnte so die schon von Graham gefundene Gesetzmäßigkeit reproduzieren, daß mit steigender Temperatur und steigender Konzentration der Lösung an SiO_2 die Erstarrungsgeschwindigkeit zunimmt. Mit steigendem Überschuß an Alkalisilicat nimmt zunächst die Erstarrungsgeschwindigkeit zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Mit steigendem sehr kleinem Säureüberschuß nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit rapid ab bis zu sehr hohen Werten der Erstarrungszeit, doch nimmt mit weiterem Säureüberschuß die Erstarrungsgeschwindigkeit wieder zu. Die Kurve sehr kleiner Säureüberschüsse schließt sich im Neutralpunkt an die Kurve der Alkalisilicatüberschüsse an; die Kurve größerer Säureüberschüsse schließt sich entweder der kleiner Säureüberschüsse in einem äußerst spitzen Winkel an oder nähert sich ihr nur asymptotisch, d. h. man müßte eine Konzentration im sauren Gebiete mit unendlich kleiner Erstarrungsgeschwindigkeit feststellen können. Die Kurven haben veränderte Lage, je nach Verwendung verschiedener Wasserglassorten, verschiedener Säuren, nach der Versuchstemperatur und Konzentration der Lösung an SiO_2, zeigen aber stets den oben beschriebenen Verlauf.

Zu denselben Ergebnissen wie Flemming ist H. Garrett[15]) durch Messung der Viskosität eines Kieselsäuresols einmal nach Meyers Methode, d. i. durch Ermittelung der Dämpfung einer im Sole schwingenden Scheibe, das andere Mal durch Messung der Ausflußgeschwindigkeit der Flüssigkeit gelangt. Die erste Methode ergab höhere Werte als die zweite. Es nimmt die Viskosität mit der Zeit zu, d. h. das Hydrosol ist in langsamer Umwandlung ins Gel begriffen. Wird das Hydrosol mit Luft geschüttelt, so nimmt die Viskosität ab, Schütteln im Vakuum erhöht dieselbe. Vorhergehende Erhitzung zum Sieden erhöht, Abkühlung dagegen vermindert die bei gewöhnlicher Temperatur gemessene Viskosität.

Eine Untersuchung der Einwirkung von Elektrolyten auf das nach Graham dargestellte (Mengenverhältnisse der Reagenzien werden nicht angegeben) und 20 bis 30 Tage dialysierte Kieselsäurehydrosol hat Pappadà[16]) ausgeführt. Er fand hierbei die schon von van Bemmelen festgestellte Tatsache, daß konzentrierte Hydrosole zu einer kompakten Masse erstarren, während verdünnte einen flockigen Niederschlag abscheiden. Die Zeit, die bis zur Koagulation verstreicht, ist um so kürzer, je konzentrierter die Elektrolytlösung ist. Die Säuren, sauren Salze und solche Salze, welche in Lösung saure Reaktion besitzen, fällen verdünnte Hydrosole

gar nicht und üben auf konzentriertere nur einen sehr schwachen, fällenden Einfluß aus. Neutrale Salze fällen viel energischer, und zwar nimmt bei den Alkalisalzen die Koagulationswirkung mit steigendem Molekulargewicht zu. Am stärksten koagulierend wirken die in Lösung alkalisch reagierenden Salze. Nichtelektrolyte fällen das Hydrosol gar nicht. Die von Pappadà gefundenen Gesetzmäßigkeiten dürfen nur für die von ihm angewendeten Mengenverhältnisse: 1 ccm Hydrosol, enthaltend 0,6 resp. 3,9 Proz. SiO_2 und 1 resp. 0,5 ccm Elektrolytlösung als streng geltend angesehen werden. Um zu allgemeiner gültigen Gesetzmäßigkeiten zu kommen, müßte zunächst genau die Zusammensetzung des Hydrosols (mit Einschluß der in ihm enthaltenen Elektrolyte) ermittelt und die Konzentration und Mengenverhältnisse der zugefügten Elektrolyte in weiten Grenzen variiert werden. Am beachtenswertesten ist die bei den Alkalisalzen aufgefundene Regelmäßigkeit, die ja auch bei Fällung anderer Hydrosole mit ihnen wiederkehrt.

Mylius und Groschuff[17]) haben durch Mischung gleicher Volumina von Wasserglaslösung (2 g SiO_2 in 100 ccm Lösung) und Salzsäure bei 0^0, so daß Methylorange eben von gelb in rot umschlug, eine Flüssigkeit erhalten, die im Gegensatze zur Grahamschen kolloiden Kieselsäure weder von Eiweiß noch von Natronlauge gefällt wird. Sie bezeichnen die in dieser Flüssigkeit enthaltene Kieselsäure als α-Kieselsäure, während sie die eiweißfällende Form β-Kieselsäure nennen. Die Eiweiß nicht fällende Flüssigkeit erleidet mit der Zeit und besonders schnell durch Einwirkung von Natriumsilicat Umwandlung in eine Eiweiß fällende Flüssigkeit. Gleichzeitig macht sich eine zeitliche Veränderung des Gefrierpunktes geltend, er steigt langsam bis zu einem Maximum, welches bei Eintritt einer Trübung der Lösung erreicht wird, an, und die spez. Leitfähigkeit steigt ebenfalls, wenn auch nur sehr wenig, an. Die Verfasser schieben diese Veränderungen auf Verschiebungen im molekularen Bau der Kieselsäure. Indessen ist gewiß der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß Veränderungen chemischer Natur oder der Adsorptionsverhältnisse, die allerdings auch in enger Beziehung zum Molekularbau stehen können, viel eher solche Änderungen des physikalischen Verhaltens der Flüssigkeit herbeiführen würden, als Änderungen des Molekularbaus der Kieselsäure allein. Und in der Tat geben die Verfasser auch dieser Ansicht Ausdruck. Aus der α-Kieselsäure diffundiert außer Elektrolyten auch SiO_2 durch die Membran. Es ist aber nicht möglich, auch durch fraktioniertes Ausfrieren kristallisierte Kieselsäurehydrate zu gewinnen.

Gegen die Annahme, daß in den nach irgendeinem Verfahren, sei es nach Graham, Grimaux, Frémy, Kühn, erhaltenen Flüssigkeiten reine Kieselsäure enthalten sei, ist neuerdings Jordis in einer Reihe von Arbeiten[18]) und Vorträgen[19]) aufgetreten. Zwar sind seine Untersuchungen von zweifellos großer Bedeutung für die Erkenntnis der durch Ionenreaktionen entstehenden Hydrosole geworden, jedoch schießt er in seinen hieraus abgeleiteten Schlüssen ein wenig über das Ziel hinaus. Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, eine eingehende Kritik der Ansichten von Jordis zu geben, ich will vielmehr aus seinen Abhandlungen nur das hervorheben, was mir für die Beurteilung erstens der Ionenreaktion zwischen Natriumsilicat und Säuren, zweitens des Kieselsäurehydrosols und endlich des Kieselsäuregels von Wichtigkeit erscheint. Zunächst hat er feststellen können, was aber noch deutlicher und zahlenmäßig festgelegt aus der Arbeit von Flemming hervorgeht, daß das Hydrosol der Kieselsäure nicht entsteht, wenn man

äquivalente Mengen Natriumsilicat und Salzsäure vermischt, d. h. derart, daß die entstehende Flüssigkeit, z. B. gegen Phenolphtalein, neutral reagiert, sondern das Gel derselben. Hier ist eben die Gerinnungsgeschwindigkeit sehr groß. Vielmehr muß die Flüssigkeit entweder schwach sauer reagieren oder man muß im alkalischen Gebiete bleiben. Graham arbeitete bekanntlich mit einem Säureüberschusse. Jordis hat nun mit Kanter versucht, durch Dialyse, wie es Graham tat, das Hydrosol zu reinigen und ist zu dem Resultate gekommen, daß eine vollkommene Reinigung nicht gelingt. Zwar ist es möglich, nach längerer Zeit ein Verschwinden der Chlorreaktion zu erreichen, die Natriumreaktion bleibt aber noch lange bestehen und bald gerinnt die Kieselsäure spontan auf dem Dialysator zu einer Gallerte. Die Gerinnung kann, ehe sie eingetreten ist, durch neuerliche Zuführung entweder von Salzsäure oder von Natronlauge verhindert werden. Jordis sieht in diesen Vorgängen der Gerinnung und Wiederverflüssigung geradezu eine chemische Reaktion und bezeichnet, da der Vorgang der Stabilisierung des Kieselsäurehydrosols sowohl durch Säure als durch Alkali vor sich geht und die Kieselsäure je nach den vorhandenen solbildenden Elektrolyten bei Anlegung einer Potentialdifferenz entweder nach der Anode oder nach der Kathode wandert als amphoteren Elektrolyten. In der Regel wird man an dialysierten Präparaten eine Wanderung nach der Anode, also negative Ladung des Kolloids beobachten, sowohl wenn das Hydrosol nach Graham durch überschüssige Salzsäure aus Wasserglaslösung mit nachfolgender Dialyse, als durch Zersetzung von Siliciumchlorid mit Wasser dargestellt wurde[20]). Infolgedessen gibt es auch mit positiven Hydrosolen, wie denen von Fe_2O_3, Al_2O_3 usw., im richtigen Verhältnisse gemischt, Gele, die beide Kolloide enthalten. Die negative Ladung des Kieselsäuresols glaubt Jordis dem Chlorion der Salzsäure zuschreiben zu müssen, welche als Solbildner fungiert, und schließt daraus, daß das Hydrosol bei Gegenwart von Natronlauge nach der Kathode wandern müßte, wobei als Solbildner $Na^{\cdot}$ fungieren soll. Er beruft sich hierbei auf Spring[21]), der unter diesen Verhältnissen ebenfalls Wanderung der Kieselsäure nach der Kathode gefunden haben soll*). Indessen hat über diese Wanderungsverhältnisse im Verein mit dem Verhalten des Kieselsäurehydrosols gegen Elektrolyte Billiter[22]) eingehende Untersuchungen angestellt, welche zeigen, daß das Kieselsäurehydrosol bei alkalischer oder sehr schwach saurer Reaktion negative Ladung, in stärker saurer Reaktion dagegen, wie eigentlich nach aller Analogie nicht anders zu erwarten, positive Ladung besitzt, also nach der Kathode wandert, so daß also der isoelektrische Punkt ein wenig nach der sauren Seite verschoben ist. Dort zeigt sich das Hydrosol wenig empfindlich gegen Elektrolytzusätze. Offenbar entspricht dieser Punkt dem von Flemming[14]) gefundenen Punkte der kleinsten Koagulationsgeschwindigkeit, der ja auch bei äußerst geringer Säurekonzentration liegt. Der nach der Natur der vorhandenen Ionen verschiedenen Wanderungsrich-

---

*) Das ist ein Irrtum von Jordis; denn Spring gibt an der zitierten Stelle an, er habe in reinem Wasser „un léger précipité de silice" gebildet und habe dann bei Anlegung einer Potentialdifferenz von 16 Volt die Ansammlung der Kieselsäure an der Kathode und die Bildung einer optisch leeren Flüssigkeit, mit deren Gewinnung die fragliche Abhandlung sich beschäftigt, an der Anode beobachtet. Nach einer freundlichen Privatmitteilung hat Spring ein Kieselsäurepräparat aus der Sammlung des chemischen Instituts der Universität Leiden verwendet, dessen Zusammensetzung, da deren Kenntnis für den vorliegenden Zweck belanglos war, unbekannt geblieben ist.

tung der Kieselsäure entsprechend, wird das Hydrosol bei Gegenwart von Ammoniak durch $BaCl_2$, bei Gegenwart von Salzsäure durch K_2SO_4 momentan gefällt, da ja bekanntlich mehrwertige Kationen auf negative Hydrosole, mehrwertige Anionen auf positive Hydrosole eine besonders starke Fällungswirkung ausüben. Durch Zusatz von HCl kann aber die erstere der beiden Fällungen, durch NH_3 die letztere wieder in Lösung gebracht werden, weil hierdurch eine Umladung des Kolloids eintritt und Kationen bekanntlich, auch wenn sie mehrwertig sind, auf positiv geladene Hydrosole und Anionen auf negative Hydrosole keine Fällungswirkung ausüben.

Daß die Kieselsäure eine chemische Verbindung mit Salzsäure eingehen soll (der Ansicht von van Bemmelen und vielen anderen entgegen, die keine chemische, sondern nur eine Absorptionsverbindung annehmen), schließt Jordis einmal daraus, daß die Leitfähigkeit eines Kieselsäurehydrosols auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure zunächst stark ansteigt, dann aber im Verlaufe einer Viertelstunde langsam bis zu einem konstanten Maximalwerte wieder abfällt, daß aber ein weiterer geringer Salzsäurezusatz eine dauernde weitere Erhöhung der Leitfähigkeit ohne nachträgliche allmähliche Herabsetzung derselben zur Folge hat. Als weiteren Beweis für diese Ansicht führt dann Jordis die Beobachtung an, daß Kieselsäuregel, welches mit Salzsäure digeriert und so lange gewaschen wurde, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlorionen reagierte, doch noch Chlor enthält, dieses aber an Wasser auch nach Erhitzen der Kieselsäure im Verbrennungsrohre nicht abgibt, sondern erst chlorfrei wird, wenn es im Gebläse geglüht wurde. Wenn man aber bedenkt, wie hartnäckig gerade Kolloide gelöste Stoffe festhalten, wie schwierig es ist, durch bloßes Auswaschen diese zu entfernen, wie stark auch Wasser von Kieselsäure selbst bei höherer Temperatur festgehalten wird, so möchte man eher dazu neigen, diese Eigenschaften der Kieselsäure auf reine Absorptionserscheinungen zurückzuführen. Das Absorptionsgleichgewicht stellt sich eben bei absteigender Konzentration nur mit äußerst kleiner Geschwindigkeit ein. Diese Erklärung dürfte wohl auch in weiteren Versuchen von Jordis selbst eine Stütze finden, dem es gelang, Kieselsäure von allen gelösten Stoffen, also auch Chlorionen dadurch zu befreien, daß er nach einer der Kühnschen Vorschrift ganz ähnlichen Methode ein Kieselsäuregel erzeugte, dieses so weit als möglich mit Hilfe eines Kolatoriums auswusch, dann das Gel im Luftbade (nicht bei Glühhitze!) trocknete, das zerkleinerte Produkt mit Wasser auskochte und dieses Verfahren öfters wiederholte. Hierbei ist zu bemerken, daß die Kieselsäure durch den Auskochungsprozeß wieder schleimig wird, nachdem sie vorher durch das Erhitzen im Luftbade weitgehend entwässert worden war, ein Vorgang, der durch die Versuche van Bemmelens vorauszusehen war. Vielleicht liegt hierdurch die Möglichkeit vor, auch ein stärker wasserhaltiges Gel in reinem, d. h. salzfreiem Zustande darzustellen. Dies ist nämlich Jordis bisher auf direktem Wege nicht gelungen. Wenn auch das kalt ausgewaschene Gel an kaltes Wasser weder Cl' noch $Na^{\cdot}$ mehr abgibt, so tritt diese Reaktion doch sofort beim Kochen desselben im Waschwasser auf. Dabei zeigt es sich, daß die Menge des beim Verdunsten des Waschwassers verbleibenden Rückstandes nicht etwa stetig langsam abnimmt, sondern oft sprunghaft stark ansteigt, wobei dann stets ein starkes Opalisieren des Waschwassers zu bemerken ist. Das heißt also nichts anderes, als daß bei diesem Waschprozeß durch Auskochen von Zeit zu Zeit ein Teil der Kieselsäure in den Hydrosolzustand zurückkehrt.

Und in der Tat nimmt auch nach und nach hierbei die Menge des Kieselsäuregels immer mehr ab, so stark, daß von 1 kg Ausgangsmaterial nur schließlich wenige Gramm übrig bleiben. Offenbar hat Jordis sehr recht, wenn er annimmt, daß gewisse Ionen der auszuwaschenden Salze (nämlich HCl und NaCl), welche als Solbildner wirken, diese Peptisierung herbeiführen. Übrigens sind in den Waschwässern nicht etwa äquivalente Mengen Na· und Cl′ nachweisbar, vielmehr verschwindet manchmal zuerst die Cl′-, manchmal die Na·-Reaktion, ohne daß der Grund hierfür zu erkennen wäre. Doch muß erwähnt werden, daß aus den zwei von Jordis angeführten zahlenmäßigen Beispielen hervorzugehen scheint, daß das Gewicht des Eindampfrückstandes der Waschwässer dann oft bedeutend plötzlich in die Höhe schnellt, wenn die Cl′-Reaktion zuerst verschwindet, während im umgekehrten Falle, wenn die Na·-Reaktion zuerst verschwindet, dieses Ansteigen in viel geringeren Grenzen bleibt. Dies würde auch damit im Einklange stehen, daß NaOH leicht die Kieselsäure zu peptisieren imstande ist, während eine Peptisierung durch HCl meines Wissens bisher nicht bekannt ist. Dagegen hat Jordis weiter nachgewiesen, daß die auf übliche Weise zum Zwecke analytischer Bestimmung abgeschiedene und getrocknete Kieselsäure nicht verlustlos auszuwaschen ist, namentlich dann nicht, wenn Alkalisalze zugegen sind, daß es vielmehr zunächst geraten ist, sie häufig mit Salzsäure auszuwaschen, um die Menge der in Lösung gehenden Kieselsäure möglichst herabzudrücken, dann aber immer noch nach Bestimmung von Ba··, Sr··, Ca·· (Ca·· am besten bei Gegenwart von sehr viel NH_4Cl, um eine Ausscheidung der gelösten Kieselsäure zu vermeiden) die Filtrate abermals einzudampfen und die darin enthaltene Kieselsäure zu bestimmen ist, um sich vor oft ziemlich bedeutenden Verlusten zu schützen. Allerdings beziehen sich seine Analysen nur auf Barium-, Strontium- und Calciumsilicate, so daß die Frage noch offen bleibt, ob diese Vorsichtsmaßregeln auch bei Gegenwart von Elementen der Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgruppe in den Silicaten angewendet werden müssen.

Endlich möchte ich noch einer Arbeit von Suida[22]) Erwähnung tun, welche sich zum größten Teile mit dem Verhalten von Farbstoffen der Kieselsäure und den Silicaten gegenüber beschäftigt. Qualitative Versuche zeigten zunächst, daß basische Farbstoffe, d. h. ihre Salze, wie Diamantfuchsin, Methylenblau, Kristallviolett nur saure Silicate und die Kieselsäure selbst, wenn sie wasserhaltig ist, anfärben. Hierbei bleibt aber stets die mit der Farbbase verbundene Säure quantitativ in der Flotte zurück, ohne daß diese sauer reagierte. Es ist also ein Bestandteil des Silicats in die Lösung gegangen, welcher sich mit der betreffenden Säure verbunden hat. Ferner wird unabhängig von der Konzentration der Farbstofflösung von dem Silicat (hier wurde Kaolin zu den Versuchen verwendet) stets dieselbe Farbstoffmenge innerhalb der Versuchsfehler aufgenommen. Das Silicat Kaolin zeigt nur Anfärbung mit basischen Farbstoffen, nicht mit sauren. Wird es aber mit Flußsäure oder Natronlauge behandelt, so nimmt es auch saure Farbstoffe auf, und zwar das mit Natronlauge behandelte Silicat in höherem Grade als das mit Flußsäure behandelte. Auskochen des Silicats mit Salzsäure hat diese Wirkung nicht. Nach diesen Befunden, die sich im wesentlichen mit den an Fasern gemachten Erfahrungen decken, hält Suida (entgegen den Ansichten von van Bemmelen, Körner, Zacharias, Biltz u. a.) den Färbeprozeß für einen rein chemischen Vorgang. Wenn man aber erwägt,

daß dieser Forscher seine quantitativen Versuche so angestellt hat, daß er den zu untersuchenden Stoff, z. B. Kaolin mit der Farbstofflösung kalt oder warm behandelte und dann mit kaltem oder heißem Wasser so lange auswusch, bis die Lösung ganz ungefärbt ablief, daß er ferner fand, daß es wohl möglich ist, einen, wenn auch äußerst geringen Teil des Farbstoffs durch Extraktion mit Alkohol aus dem Silicat zu entfernen, so erkennt man, daß durch diese Maßnahmen der Verfasser etwaige Absorptionserscheinungen nicht bemerken konnte. Später hat dann Suida noch weiter über diese Verhältnisse gearbeitet und hat auch die zurückbleibende Flotte untersucht. Es hat sich zunächst gezeigt, daß die Bildungsreaktion der Kieselsäure auf ihr Verhalten Farbstoffen gegenüber von ausschlaggebendem Einfluß ist. So wird solche Kieselsäure, die aus Wasserglas durch Säure ausgefällt wurde, so von basischen Farbstoffen gefärbt, daß der aufgenommene Farbstoff, nachdem wieder bis zum Verschwinden einer Färbung im Waschwasser ausgewaschen worden war, durch Alkohol nur in minimaler Menge sich ausziehen läßt. Eine aus Fluorsilicium durch Zersetzung mit Wasser gebildete Kieselsäure dagegen wird zwar gefärbt, aber der Farbstoff läßt sich durch Alkohol vollkommen auslaugen. Suida weist darauf hin, daß nach den Versuchen von Jordis die nach der ersten Methode dargestellte Kieselsäure noch Natrium enthält, welches offenbar gegen den Farbstoff ausgetauscht wurde und in Lösung ging. Die Färbungen erleiden keine Einbuße, auch wenn sie nach einstündigem Glühen der Kieselsäure vorgenommen werden. Dann hat ja auch nach den Versuchen van Bemmelens die Kieselsäure ihr Wasseraufnahmevermögen durchaus noch nicht eingebüßt. Gepulverter Quarz, der kein Wasser aufnimmt, wird auch nicht gefärbt. Bemerkenswert ist, daß bei den Färbeversuchen stets etwas Kieselsäure in die Lösung übergeht und daß diese Lösung beim Eindampfen schließlich gelatiniert unter Bildung einer gefärbten Gallerte. Nach den Versuchen, die van Bemmelen über das Verhalten von Alkalien und Erdalkalien gegen Kieselsäure gemacht hat, ist dieser Befund aber durchaus nicht wunderbar.

Pelet und Grand[23]) haben ebenfalls die Aufnahme von Farbstoffen durch amorphe Stoffe, unter anderen auch Kieselsäure untersucht, haben aber nicht die Lösung aus dem Substrat bis zur Farblosigkeit des Waschwassers ausgewaschen, sondern haben die Gleichgewichtsbedingungen der Verteilung des Farbstoffes zwischen Lösung und Substrat untersucht und die Absorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ gültig gefunden, die ja bekanntlich, wie Freundlich und Losev nachgewiesen haben, auch für das Gleichgewicht zwischen Faser und Farbstofflösung gilt.

Sole und Gele der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten als Wasser.

Die ersten Versuche, das Wasser in den Hydrosolen und -Gelen durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen, rühren von Graham[24]), dem eigentlichen Begründer der Kolloidchemie, her. Zunächst hebt er hervor, daß eine Reihe von Flüssigkeiten, wie die Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Essig- und Weinsäure (?), Zuckersirup, Glyzerin und Alkohol nicht imstande sind, das Hydrosol der Kieselsäure zu pektisieren, also zu fällen, ja daß sie sogar das Wasser der Kieselsäure vollkommen ersetzen können. Ein Sol der Kieselsäure in Alkohol,

das Alkosol, wurde z. B. von Graham so gewonnen, daß er einmal ein mit Alkohol gemischtes Hydrosol unter eine Glocke in luftverdünntem Raume neben trockenes kohlensaures Kali brachte, das andere Mal das gleiche Gemisch gegen Alkohol so lange dialysierte, bis nach seiner Angabe eine nur aus Alkohol und Kieselsäure bestehende Flüssigkeit auf dem Dialysierbeutel zurückblieb. Bedingung für die Beständigkeit des Alkosols ist nur, daß die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Proz. Kieselsäure enthält, weil sonst Gelatinierung eintritt. Sonst ist aber das Alkosol sehr beständig, wird z. B. nicht durch Wasser, Salze und pulverförmige unlösliche Körper gefällt, auch kann es ohne Schaden gekocht und eingedampft werden, wenn die oben erwähnte Konzentration nicht überschritten wird. Der Alkohol wird von der Kieselsäure zum Teil sehr festgehalten; denn beim schnellen Abdestillieren des Alkohols sind die letzten Spuren nicht unzersetzt aus der entstandenen Gallerte entfernbar, es müssen so hohe Temperaturen angewendet werden, daß ein Teil verkohlt. Dabei entsteht keine Spur von Kieselsäureester, also ist keine Verbindung des Alkohols mit Kieselsäure entstanden. Das Alkogel kann leicht erhalten werden, wenn man das Hydrogel in absoluten Alkohol bringt und diesen immer wieder erneuert, so daß schließlich nur Spuren von Wasser zurückbleiben, die aber gewiß auch zu vermeiden wären, wenn die Feuchtigkeit der Luft abgehalten und chemisch reiner Alhohol zur Verwendung käme. Eine Analyse ergab Graham die Zusammensetzung eines solchen Alkogels zu 88,13 Proz. Alkohol, 0,23 Proz. Wasser und 11,64 Proz. Kieselsäure. Durch Wasser wird das Alkosol wieder in das Hydrosol zurückverwandelt. Das Alkosol kann in andere Organosole, z. B. in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, verwandelt werden, Bedingung für das Gelingen der Operation ist nur die vollkommene Mischbarkeit der in Betracht kommenden Flüssigkeiten, so daß schließlich, ausgehend vom Ätherosol, keine organische Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Interessant ist ferner das Verhalten des Glyzerins zur Kieselsäure. Kocht man Kieselsäurehydrogel mit Glyzerin, so wird, auch wenn das Hydrogel opalisierend war, es ganz klar und es destilliert schließlich Wasser ab, wobei ein Teil der Kieselsäure in ein Glyzerosol, ein anderer Teil in ein Glyzerogel übergeht. Die von Graham analytisch festgestellte Zusammensetzung eines solchen Glyzerogels war: 87,44 Proz. Glyzerin, 3,78 Proz. Wasser und 8,95 Proz. Kieselsäure. Graham hebt hervor, daß das Volumen des Glyzerogels etwas kleiner sei als das des entsprechenden Hydrogels. Man kann die Hauptmenge des Glyzerins unverändert aus dem Gel abdestillieren, nur die letzten Anteile zersetzen sich, offenbar wegen der Höhe der zur Austreibung nötigen Temperatur. Übrigens kann man auch leicht ein höchst beständiges Glyzerosol der Kieselsäure gewinnen, wenn man ihr Hydrosol mit Glyzerin mischt und im luftverdünnten Raume das Wasser abdestilliert (unveröffentlichte Beobachtung des Referenten). Graham hat endlich das Wasser des Hydrogels auch durch konzentrierte Schwefelsäure ersetzt, indem er das Hydrogel zuerst in verdünnte Schwefelsäure, dann in solche von aufsteigender Konzentration bis zu reiner H_2SO_4 brachte. Das so gewonnene „Sulfagel" ist vollkommen klar und bleibt es auch bei langem Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure. Es hat ein kleineres Volumen als das Hydrogel. Die Schwefelsäure kann aus dem Gel abdestilliert werden, die letzten Anteile verdampfen aber erst bei viel höherer Temperatur als die freie Schwefelsäure. Durch Wasser wird das Sulfagel in das Hydrogel, durch Alkohol in das Alkogel umgewandelt.

Ebenso wie durch Schwefelsäure kann das Wasser des Hydrogels der Kieselsäure durch Salpetersäure, Essigsäure oder Ameisensäure ersetzt werden.

van Bemmelen[25]) hat die Beobachtungen Grahams durchaus bestätigt, er gibt auch Analysen eines Acetogels und eines Glyzerogels an. Besonders weist er darauf hin, daß schon aus Grahams Versuchen hervorgeht, daß auch die Schwefelsäure und beliebige andere Flüssigkeiten in den Gelen nicht chemisch gebunden sind, sondern in demselben Verhältnis zur Kieselsäure stehen, wie das Wasser im Hydrogel, d. h. nur absorbiert sind. Daß sich auch der Tabaschir wie die künstlich erzeugte Kieselsäure in dieser Beziehung verhält, d. h. mit Ölen, falls er entwässert ist, vollkommen homogen erscheinende, durchsichtige Massen gibt, ist schon von Brewster und Cohn erkannt worden.

Kolloide Silicate.

Schon van Bemmelen[26]) weist darauf hin, daß sich bei Mischung von Lösungen der Erdalkali-, Erd- und Metallsalze mit einer Alkalisilicatlösung kolloide Niederschläge bilden, welche, wie alle Hydrogele, aus der Lösung eine bedeutende Menge des entstandenen Alkalisalzes absorbieren und dabei Hydrolysen verursachen. Die sich abspielenden Reaktionen können also höchst komplizierter Natur sein. Das hat auch Jordis[27]) und sein Schüler Hennis[28]) bei der Prüfung dieser Reaktionen erfahren. Zunächst sind schon bei Darstellung der Reagenzien die mannigfachsten Schwierigkeiten zu überwinden. Käufliches, auch als rein bezeichnetes Wasserglas darf nicht verwendet werden, weil es, abgesehen von Verunreinigungen, auch niemals eine bestimmte Zusammensetzung besitzt. Es hat deshalb Jordis seine gereinigte Kieselsäure mit solchen Mengen von Natronlauge behandelt, daß ein Salz Na_2SiO_3 in Lösung sich befinden konnte. Indessen gibt nur eine stark wasserhaltige Kieselsäure klare Lösungen, während eine stärker erhitzte, die also ihr Wasserbindungsvermögen weitgehend eingebüßt hat, auch beim Erhitzen mit Natronlauge nur opalisierende Flüssigkeiten erzeugt. Oft entstehen auch in Wasserglaslösungen durch Natronlauge kolloide Niederschläge, die allerdings hauptsächlich die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthalten, aber auch reine Lösungen lassen z. B. durch KCl kolloide Niederschläge, die Na und SiO_2 enthalten, ausfallen. Aber reproduzierbar mit konstanter Zusammensetzung sind solche Niederschläge nicht, so daß man von kolloiden Alkalisalzen eigentlich kaum reden kann.

Alle Alkalisilicatlösungen sind ja sehr weitgehend hydrolytisch gespalten, so daß es fraglich sein dürfte, ob es möglich ist, optisch leere Alkalisilicatlösungen darzustellen. Meines Wissens diffundieren aber solche Lösungen vollkommen durch Pergamentpapiermembran, ohne durch fortgesetzten Weiterzerfall schließlich ein Kieselsäuresol zu hinterlassen.

Die Darstellung definierter Schwermetallsalze der Kieselsäure durch Umsetzung von Alkalisilicatlösung mit Schwermetallsalzen gelingt nicht. Nur bei Reaktion zwischen Na_2SiO_3-Lösungen und solchen von $CuSO_4$ entstehen neben amorphen Niederschlägen dann auch grüne Kristalle, wenn $CuSO_4$ dem Silicat gegenüber im Überschusse bleibt. Stets findet man in der Lösung neben dem durch Umsetzung entstandenen Bodenkörper Kieselsäure. Es ist nicht gleichgültig, ob die Umsetzung in der Wärme oder Kälte vorgenommen wird, ob man die Reaktionsprodukte sofort untersucht oder erst nach langer Zeit, da langsam verlaufende Zustandsänderungen sich abspielen. Endlich

sind auch die Mengenverhältnisse der Komponenten von großem Einflusse auf die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge. Daß auch Absorptionen mit hydrolytischer Zersetzung eintreten können, zeigt sich z. B. dadurch sehr deutlich, daß bei der Reaktion von $2FeCl_3$ mit $3Na_2SiO_3$ eine sauer reagierende Lösung neben einem braunen Gel erhalten wird. Daß Jordis und Hennis bei Untersuchung dieser Reaktionen Filter zum Trennen von Lösung und Niederschlag angewendet haben, halte ich für ganz verfehlt und glaube, daß diese Methode es ihnen unmöglich gemacht hat, einen auch nur einigermaßen tieferen Einblick in den momentanen und zeitlichen Verlauf der Reaktionen zu gewinnen. Geben sie doch selbst an, daß zunächst ein trübes Filtrat erhalten wurde, während dann, als eine Gelschicht auf dem Filter sich gebildet hatte, die Flüssigkeit klar filtrierte. Also die Gelschicht wirkt auf das Filtrat ein, indem sie nach Art einer Dialyse, wie die Verfasser meinen, Kolloide aus der Flüssigkeit aufnimmt. Das ist auch vollkommen richtig und darum muß bei Untersuchung aller Kolloide enthaltenden Flüssigkeiten Filtrieren sorgfältigst vermieden werden. Übrigens übt das Filter selbst auch eine genügende Absorptionswirkung aus, um sehr beträchtliche Änderungen der Zusammensetzung der über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit zu bewirken.

Jordis gegenüber hat Ulffers[29]) die eigenartigen Erscheinungen bei der Umsetzung von Lösungen von Alkalisilicaten mit Schwermetallsalzlösungen, insbesondere das Auftreten saurer Reaktion der Lösung bei der Reaktion äquivalenter Mengen Natriumsilicat und Ferrichlorid durch die Annahme der Bildung komplexer Ferrikieselsäuren zu erklären versucht und hat als Stütze seiner Ansicht auf die komplexen Chromischwefelsäuren und Chromioxalsäuren hingewiesen. Indessen sind diese Verhältnisse insbesondere durch die Arbeiten von Werner bei den letztgenannten Verbindungen ganz anders durch physikalische und chemische Beweise gestützt als bei der Kieselsäure.

Basische Farbstoffe oder vielmehr deren Salze geben, wie Suida[30]) gefunden hat, mit Wasserglaslösungen Niederschläge, die beim Auswaschen mit Wasser sich schließlich lösen, d. h. ein Hydrosol geben; beim Eindampfen dieser Lösung bildet sich endlich eine farbige Gallerte, die Farbstoff und Kieselsäure enthält, während die Flüssigkeit farblos wird.

Übrigens lassen sich ebenso, wie die wasserhaltige Kieselsäure selbst, auch die Niederschläge, die in Wasserglaslösungen durch Chlorcalcium oder Aluminiumsulfat entstehen, mit basischen Farbstoffen und nur durch solche anfärben, indem hierbei etwas Kieselsäure, ebenso wie bei den Färbeversuchen mit Kieselsäure selbst, in Lösung geht.

Literatur zum Hydrosol und -Gel der Kieselsäure.

1) Karsten, Ann. Phys. **6**, 351—361, 1826.
2) Ebelmen, Journ. prakt. Chem. **37**, 369—371, 1846.
3) Kühn, Journ. prakt. Chem. **59**, 1—16, 1853.
4) Frémy, Ann. Chim. Phys. (3) **38**, 312—344, 1853.
5) Maschke, Journ. prakt. Chem. **68**, 233—238, 1856.
6) Graham, Ann. Chem. **121**, 1—77, 1862 und **123**, 529—541, 1864.
7) Sabanejew, Ann. Phys. Beibl. **15**, 755—756, 1891.
8) Grimaux, Compt. rend. **98**, 1434—1437, 1884.
9) van Bemmelen, Ber. **13**, 1466—1469, 1880; Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 69 bis 74, 1888; Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 497—529, 1892; Ztschr. anorg. Chem. **5**, 466 bis 483, 1893; **13**, 233—356, 1896; **18**, 14—36 u. 98—146, 1898; **20**, 185—211, 1899; **23**,

111—125, 1900; **30**, 265—279, 1902; **36**, 380—402, 1903; **45**, 62—85, 1905; **49**, 125 bis 147, 1906; **59**, 225—247, 1908; **62**, 1—23, 1909.

10) Bütschli, Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung. Göttingen 1896; Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892; Bütschli, Fünf Abhandlungen über die Struktur der quellbaren Substanzen. Verh. d. naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg N. F. Bd. V.

11) Ferdinand Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen **4**, 365—407, 1889.

11a) Tschermak, Ztschr. physik. Chem. **45**, 349—367, 1903; Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **1905** u. **1907**.

12) van Bemmelen, Ber. **11**, 2228—2233, 1878; Journ. prakt. Chem. **23**, 324—330 und 382—384, 1881; **26**, 227, 1882; Ztschr. anorg. Chem. **23**, 321—372, 1900; **36**, 393 bis 400, 1903.

13) van Bemmelen, Landwirtsch. Versuchsstat. **21**, 135—191, 1877; **23**, 265—303, 1878 und **35**, 104—136, 1888.

14) Flemming, Ztschr. phys. Chem. **41**, 427—457, 1902.

15) Garrett, Phil. Mag. (6) **6**, 376, 1903.

16) Papadà, Gazz. chim. ital. **33**, II, 272—276, 1903 und **35**, I, 78—86, 1905.

17) Mylius und Groschuff, Ber. **39**, 116—125, 1906.

18) Jordis, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 455—460, 1903; Jordis und Kanter, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 16—22, 1903; Jordis, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 200—208, 1905; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **1**, 97—101, 1906.

19) Jordis, Ztschr. Elektrochem. **8**, 678—684, 1902; Sitzungsber. der phys.-med. Soc. Erlangen **36**, 47—107, 1904; Ztschr. Elektrochem. **11**, 835—836, 1905; **13**, 525 bis 527, 1907.

20) Biltz, Ber. **37**, 1100, 1904.

21) Spring, Bull. de l'Acad. royale de Belgique (3) **37**, 183, 1899.

22) Suida, Monatshefte Chem. **25**, 1114—1143, 1904; Ztschr. Farben- und Textilchem. **6**, 365—367, 1907.

23) Pelet und Grand, Chem.-Ztg. **31**, 803, 1907.

Sole und Gele der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten als Wasser.

24) Graham, Ann. Chem. **123**, 534—536, 1864.

25) van Bemmelen, Ztschr. anorg. Chem. **13**, 295, 1897.

Kolloide Silicate.

26) van Bemmelen, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 400, 1903.

27) Jordis, Journ. prakt. Chem. (2) **77**, 226—237, 1908.

28) Hennis, Dissertation, Erlangen 1906.

29) Ulffers, Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 143—165.

30) Suida, Ztschr. Farben- u. Textilchem. **6**, 366, 1907.

Kolloides Titan.

Titan ist von Kužel[1]) durch abwechselnde Behandlung des schon mechanisch äußerst fein zerteilten Elementes mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten unter 100° unter Zwischenschaltung sorgfältigster Waschungen mit destilliertem Wasser in ein Hydrosol übergeführt worden. Durch elektrische Zerstäubung ist ein Sol meines Wissens noch nicht dargestellt worden, es steht aber dem nichts im Wege, daß es nach der Svedbergschen Methode mit Hilfe der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums unter Parallelschaltung eines Kondensators erhalten wird.

1) Kužel, D. R.-P. 194348.

Titansäure.

In der Literatur wird die Titansäure stets in mehreren Modifikationen beschrieben, von denen hauptsächlich die α-Titansäure und die β- oder Metatitansäure wegen ihres abweichenden Verhaltens unterschieden werden. Die erste der beiden entsteht als voluminöser, weißer Niederschlag, wenn Lösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte mit Ammoniak, Alkalien oder Ammoniumcarbonatlösung gefällt werden. Der Niederschlag darf nur mit kaltem Wasser gewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet werden. Sein Wassergehalt [1]) ist ein ganz unbestimmter, von der Wasserdampftension der Umgebung und auch von der Art der Bereitung abhängiger. Er ist demnach als wasserhaltiges Gel des Titandioxyds zu bezeichnen. Es ist leicht löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen zum Glühen geht es schließlich unter Erglimmen in das wasserfreie Titandioxyd über.

Wird aber die obengenannte Lösung der Titansäure in Salzsäure zum Sieden erhitzt, so scheidet sich die Titansäure zum Teil als ein weißes Pulver aus, welches beim Versuche, es auszuwaschen, als milchige Flüssigkeit durchs Filter rinnt, also ins Hydrosol übergeht. Aus schwefelsaurer Lösung durch Kochen gefällt, läßt es sich mit heißem Wasser auswaschen, ohne durchs Filter zu gehen. Ja, die β-Säure entsteht sogar, wenn die α-Säure schwach erwärmt wird, oder wenn sie längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung bleibt [2]). Die ausgeschiedene Säure ist in Säuren praktisch unlöslich, nur konzentrierte Schwefelsäure löst sie auf. Beim Glühen tritt keine Glimmerscheinung auf, der Wassergehalt der Metatitansäure wird ebenfalls ganz verschieden angegeben, ein Beweis dafür, daß er von den herrschenden Umständen und der Vorbehandlung der Säure abhängt, ebenso spielt die Höhe und Dauer einer Erhitzung für den Wassergehalt eine ausschlaggebende Rolle.

Endlich wird noch eine dritte Modifikation der Titansäure, die gallertartige, beschrieben. Zuerst hat wohl Rose [3]) beobachtet, daß sich beim Übergießen einer Schmelze von Titanoxyd und Alkali mit Salzsäure eine Gelatine bildet, welche aber nicht dieselbe Steifheit und Konsistenz besessen habe, wie eine solche, die aus Kieselsäure besteht.

Viel später berichtet Knop [4]), er habe eine konzentrierte und stark saure Lösung von Magneteisenstein in Salzsäure zum Zwecke der Trennung von Eisen und Titan mit Weinsäure versetzt und dann mit Ammoniak neutralisiert, dabei sei ein weißer Niederschlag ausgefallen, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit vermehrt habe. Beim Versuche, ihn auf dem Filter auszuwaschen, sei er so stark aufgeschwollen, daß er alles Waschwasser zurückgehalten habe. In viel reines Wasser gebracht, habe er eine eiweißartige, farblos durchsichtige Gallerte gebildet. Beim Kochen sei dann die Titansäure „unlöslich“ geworden und als voluminöser Niederschlag ausgefallen. Endlich spricht auch Knop davon, daß die aus konzentrierten Lösungen von Magneteisenstein in Salzsäure beim Erwärmen entstehenden Titansäureniederschläge die Neigung zeigten, durchs Filter zu gehen.

Wie leicht ersichtlich ist, handelt es sich bei den sogenannten Modifikationen der Titansäure um ganz dieselbe Erscheinung, wie sie auch bei der Zirkonsäure, der Zinnsäure und dem Thoriumdioxyd vorliegt. Man hat also nicht wirklich verschiedene chemische Individuen zu unterscheiden, sondern es liegen nur Strukturverschiedenheiten vor, indem die α-Säure einen viel feineren, also

leichter durch Agenzien angreifbaren Bau besitzt, als die β-Säure, welche offenbar durch die Einwirkung der Hitze oder auch der Zeit Zusammenziehungen und Vergröberungen ihres Baues erfahren hat. Dies zeigt sich unter anderem auch dadurch, daß das spezifische Gewicht bei der andauernden Erhitzung stetig ansteigt, bis es endlich den Wert für Rutil erlangt.

Ein farbloses und klares Hydrosol der Titansäure, welches wohl die zarteste Struktur in der Reihe der Titansäuren besitzt, die sich dann fortsetzen dürfte in der Folge: gallertartige, α-, β-Titansäure hat zuerst Graham[5]) bei seinen Kolloiduntersuchungen dargestellt. Er hat es durch Dialyse einer kalt bereiteten 1 prozentigen Lösung von Titansäure in sehr verdünnter Salzsäure, also durch Hydrolyse des Chlorids gewonnen. In konzentrierterer Lösung entsteht auf dem Dialysator das Gel. Dieses Hydrogel läßt sich auf genau dieselbe Weise wie das Hydrogel der Kieselsäure in Organogele und in ein Sulfagel überführen (siehe kolloides SiO_2).

1) z. B. Rose, Pogg. Ann. **61**, 507, 1844; Merz, Über das Titan. Zürich 1864; Demoly, Compt. rend. **1849**, 325; J.-B. **1849**, 270.
2) Reinh. Wagner, Ber. **21**, 960; Tüttschew, Ann. Chem. **141**, 111.
3) Rose, Gilberts Ann. **73**, 76, 1823.
4) Knop, Ann. Chem. **123**, 351, 1862.
5) Graham, Pogg. Ann. **123**, 529—541, 1864.

Kolloides Zirkonium.

Schon Berzelius[1]) hat beobachtet, daß das durch Reduktion von Zirkoniumfluorkalium mit metallischem Kalium entstehende Zirkonium beim Auswaschen des Reaktionsprodukts die Neigung zeigt, durchs Filter zu gehen, und hat diesen Übelstand durch schließlichen Ersatz des Wassers durch Alkohol als Waschmittel beseitigt.

In einem Vortrage hat dann zuerst Wedekind[2]) über kolloides Zirkonium berichtet. Er hat nämlich gefunden, daß beim Erhitzen von ZrO_2 mit Magnesium im Gebläse ein schwarzes Reduktionsprodukt entsteht, welches beim Ausziehen mit mäßig konzentrierter Salzsäure und nachfolgendem Waschen mit Wasser bei einer ganz bestimmten Wasserstoffionenkonzentration durchs Filter geht und ein im durchfallenden Licht tiefblaues, im auffallenden opalisierendes Hydrosol gibt. Die Entstehung des Hydrosols ist periodisch, indem beim Waschen das Durchgehen durchs Filter schließlich aufhört, durch erneute Behandlung des Filterrückstandes mit warmer Salzsäure und abermaliges Auswaschen aber wieder auftritt. Wedekind hält das Hydrosol für das des metallischen Zirkoniums. In der Diskussion weist Bredig darauf hin, daß vielleicht bei der Reduktion eine Magnesiumzirkoniumlegierung entsteht, die durch die Behandlung mit Salzsäure zerstört wird, wobei eine Art Zerstäubung des Zirkoniums eintritt. Das Hydrosol ist verhältnismäßig beständig gegen Elektrolyte. Durch Salzsäure wird es schließlich nach längerem Kochen gefällt, aber beim Auswaschen des Niederschlages gibt er bei bestimmter Säurekonzentration der Lösung wieder das Hydrosol. Nur H_2O_2 gibt ein irreversibles Gel. Die Wanderungsrichtung des Kolloids wurde von Wedekind nicht geprüft, dagegen gibt Whitney in der Diskussion an, daß kolloides

Zirkonium wie Platin nach der Anode wandert. Ob wirklich metallisches Zirkonium in Wedekinds Hydrosol vorgelegen hat, ist nicht ganz entschieden; es ist aber nicht identisch mit dem von Clemens Winkler[3]) durch Reduktion von ZrO_2 mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhaltenen Produkt, welches auch beim Auswaschen mit HCl und Wasser schließlich durchs Filter geht.

Später hat dann Wedekind[4]) durch Reduktion von Zirkonfluorkalium mit metallischem Kalium in einem besonders hierfür konstruierten Vakuumapparat (zur Abhaltung von Luftsauerstoff) ein Produkt erhalten, welches nach Behandlung mit Wasser und Salzsäure durch ausgiebige Waschungen ein Hydrosol gibt, das in der Durchsicht gelbgrau, im auffallenden Licht grau opalisierend ist. Es kann durch Dialyse von Elektrolyten weitgehend befreit werden und ist sehr beständig gegen die Einwirkung saurer und neutraler Elektrolyte. Das Hydrosol wandert nach der Kathode und wird infolgedessen von negativ geladenen Hydrosolen, z. B. dem des Silbers, gefällt. Das ultramikroskopische Bild ähnelt dem des Platinhydrosols. Siedentopf, der diese optische Untersuchung durchführte, konnte aber zwei Sorten von Teilchen (etwa 14 Millionen im ccm) unterscheiden, die an Größe und Beweglichkeit verschieden sind.

Endlich ist zu erwähnen, daß auch technisch und zwar durch abwechselnde Behandlung von schon mechanisch auf äußerste zerteiltem Zirkonium mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten unter Zwischenschaltung ausgiebiger Waschungen mit Wasser das Hydrosol des Zirkoniums gewonnen wird zum Zwecke der Darstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen nach Patenten von Dr. Kužel[5]).

Kolloides Zirkoniumsuboxyd. Clemens Winkler[3]) hat eine Reihe von Reduktionen mit Magnesium durchgeführt, unter anderem hat er auch ZrO_2 mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhitzt. Es entsteht ein schwarzes Reaktionsprodukt, welches nur bei Magnesiumüberschuß (4 Atm. auf 1 Mol ZrO_2) unangenehm riechenden, vielleicht mit geringen Mengen von Zirkoniumwasserstoff vermischten Wasserstoff bei der Behandlung mit Salzsäure offenbar infolge Beimengung geringer Mengen von Zirkoniummagnesium entwickelt. Beim nachfolgenden Auswaschen mit reinem Wasser ist die Neigung zum Durchlaufen durchs Filter vorhanden, die Clemens Winkler durch Auswaschen mit Salzsäure, Alkohol und Äther beseitigte. Clemens Winkler hält das Produkt, welches unzweifelhaft leicht in ein Hydrosol übergeht, für eine wasserstoffhaltige Verbindung $Zr_3H_4O_4$, die durch Salzsäure in ZrO und H zerfällt.

Kolloide Zirkonsäure. Das Hydrosol der Zirkonsäure ist bewußt wohl zuerst von W. Biltz[6]) durch Dialyse einer Lösung von Zirkoniumnitrat dargestellt worden. Dieses Salz ist in wäßriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten. Durch fortwährende Entfernung des einen, leicht diffundierenden Spaltstückes, der Salpetersäure, geht naturgemäß die Spaltung immer weiter, so daß das nicht diffundierende, kolloide Spaltstück, die Zirkonsäure, als schwach opalisierende Flüssigkeit im Dialysator zurückbleibt. Ganz von Nitrationen läßt sie sich indessen durch Dialyse nicht befreien, offenbar spielen diese sogar eine für den Hydrosolzustand des Zirkonoxyds wesentliche Rolle. Das Zirkonoxyd[7]) ist im Hydrosol positiv geladen, wandert also im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode und gibt in geeigneter Menge mit negativ geladenen Hydrosolen, z. B. solchen von Metallen, zu-

sammengebracht Gele, welche beide Kolloide enthalten. Es sind dies Beispiele von sogenannten Absorptionsverbindungen.

Später hat sich dann Ruer[8]) sehr eingehend mit den wäßrigen Lösungen der Oxychloride des Zirkoniums beschäftigt. Es hat sich gezeigt, daß die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung des kristallisierten Oxychlorids $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ mit der Zeit bis zu einem konstanten Werte zunimmt und durch Erhitzen der Lösung zum Sieden noch bedeutend weiter erhöht wird, ohne daß der erreichte hohe Wert mit der Zeit bis zu dem in der Kälte erreichten konstanten Wert zurückginge. Gleichzeitig geht mit diesen Leitfähigkeitsänderungen eine Änderung des analytischen Verhaltens der Lösung Hand in Hand. Endlich wird durch sehr langes Erhitzen der Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers die Flüssigkeit milchig getrübt, und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen fällt ein weißer Niederschlag aus, der von Wasser zu einer milchartigen Flüssigkeit aufgenommen wird und sich nicht durch Filtrieren, sondern nur durch Zentrifugieren von dem Lösungsmittel trennen läßt. Ruer schließt aus diesem Verhalten sehr richtig auf eine hydrolytische Spaltung der Lösung, die natürlich um so weiter fortschreitet, je länger das Erhitzen mit immer neuen Mengen Wasser fortgesetzt wird. Solange die Lösungen noch klar sind, nimmt Ruer in ihnen die Gegenwart des gewöhnlichen Chlorids an, die Entstehung der Trübung und endlich des Niederschlags glaubt er aber auf Rechnung der Umwandlung des gewöhnlichen Chlorids in ein Metachlorid setzen zu müssen und gibt sogar Analysen für letzteres an, die immerhin für Produkte verschiedener Herkunft merkwürdig gut übereinstimmen. Dann hat Ruer die Lösungen der Chloride dialysiert und hat auf diese Weise aus dem gewöhnlichen Oxychlorid ein im durchfallenden und auffallenden Lichte vollkommen klares Hydrosol erhalten, welches durch Elektrolyte in eine Gallerte, durch Eindampfen in durchsichtige, glasartige Massen übergeht, die vollkommen in heißer, konzentrierter Schwefelsäure, nicht vollkommen dagegen in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure löslich sind. Im Gegensatz hierzu entsteht durch Dialyse des Metachlorids ein im auffallenden Lichte milchartig weiß getrübtes Hydrosol, welches mit konzentrierter Salz- und Salpetersäure und indifferenten Salzlösungen (wie NaCl, NH_4Cl) Niederschläge gibt, die beim Behandeln mit Wasser in das ursprüngliche Hydrosol übergehen. Schwefelsäure und Sulfate und Eindampfen des Hydrosols lassen flockige Niederschläge bzw. einen opaken amorphen Rückstand entstehen, die sich mit Wasser nicht wieder in das Hydrosol zurückverwandeln lassen. Die zu den Hydrosolen gehörigen Gele können auch durch Fällung der entsprechenden Chloride mit Ammoniak erhalten werden. In erster Linie sind sie dadurch voneinander verschieden, daß die gewöhnliche Zirkonsäure beim Glühen, bei ca. 300^0, unter Feuererscheinung in Oxyd übergeht, vorausgesetzt, daß sie vorher nicht bei niederer Temperatur bis unter einen Wassergehalt von 1,9 Proz. gebracht wurde, während Metazirkonsäure diese Glimmerscheinung nie zeigt. Hierauf hat Ruer vor allem seine Ansicht von der Isomerie der beiden Zirkonsäuren gegründet. Sie unterscheiden sich ferner wesentlich dadurch, daß das Gel der Metazirkonsäure durch konzentrierte Salzsäure in Metachlorid (nach der Bezeichnung von Ruer) übergeht, während das Gel der gewöhnlichen Zirkonsäure von konzentrierter Salzsäure gelöst wird: die Lösung gibt bei der Kristallisation $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Aber auch ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der aus dem Oxychlorid kalt und der in der Siedehitze durch NH_3 gefällten

Zirkonsäure ist Ruer nicht entgangen: das erstere löst sich schon in verdünnter Salzsäure auf, während das letztere dies nicht vermag. Hierin liegt auch schon zum Teil der Schlüssel zur Erklärung der von Ruer studierten Erscheinung, die von van Bemmelen[9]) ganz im Sinne seiner Absorptionstheorie gegeben worden ist. Nach ihm sind die Zirkonsäuren nichts anderes als Absorptionsverbindung des Zirkonoxyds mit Wasser sowohl im Hydrosol- als im Gelzustande. van Bemmelen machte es zunächst höchst wahrscheinlich, daß das im sogenannten Metazirkonchlorid enthaltene Chlor durch möglichst lange fortgesetztes Eindampfen desselben mit Wasser vollkommen zu entfernen ist, allerdings unter vollkommener Trennung der Flüssigkeit in eine klare Lösung und einen Niederschlag (Gel), so daß also das Metazirkonchlorid nichts anderes als eine Absorptionsverbindung von ZrO_2 in kolloidem Zustande mit Salzsäure ist. Dann hat van Bemmelen aber vor allen Dingen das Absorptionsvermögen der gewöhnlichen Zirkonsäure verglichen mit dem der Metazirkonsäure. Er hat gefunden, daß das Absorptionsvermögen der ersteren bei derselben Temperatur stets höher ist, als das der Metasäure, und um so geringer wird, je länger das Eindampfen des Oxychlorids mit immer neuen Mengen Wasser fortgesetzt worden war. Es tritt also eine fortwährende Änderung des Baues des Gels durch diese Behandlung ein. Dies steht in vollkommenem Einklange mit der Beobachtung, daß durch das erwähnte Kochen auch die Flüssigkeit immer trüber wird und sich immer mehr Zr als Niederschlag, also als Gel, abscheidet, daß also durch das Kochen eine fortwährende Änderung im Baue des Hydrosols herbeigeführt wird, so daß es schließlich in Gel übergeht. Ferner hat van Bemmelen nachweisen können, daß sein Zirkonsäurepräparat erst bei 140° denselben Wassergehalt besaß als das von Ruer dargestellte bei 100°, nämlich auf 1 Mol ZrO_2 1 Mol H_2O, und daß auch die Vorgeschichte des Gels auf seinen Wassergehalt einen bedeutenden Einfluß hat. Auch van Bemmelens Metazirkonsäure hatte bei 85° denselben Wassergehalt wie die von Ruer dargestellte bei 100°. Wird schon hiernach sehr wahrscheinlich, daß das von Ruer beobachtete Erglimmen beim Erhitzen der Zirkonsäure nichts anderes als eine plötzliche Änderung im Baue des Gels ist, so wird diese Anschauung van Bemmelens schon durch die von Ruer erkannte Erscheinung zur Gewißheit, daß Zirkonsäure nach vorsichtiger Entwässerung unter der Temperatur von 300° bis zu einem Gehalt von unter 1,9 Proz. bei nachherigem Erhitzen auf höhere Temperaturen nicht mehr erglüht.

Es war vorher schon darauf hingewiesen worden, daß das Oxychlorid um so mehr in das Gel der Metazirkonsäure übergeht, je weiter eine Entfernung des Chlorgehalts durch fortgesetztes Eindampfen mit Wasser erreicht wurde. Desgleichen ist es Ruer nicht gelungen, durch fortgesetzte Dialyse der Chloride chlorfreie Hydrosole zu gewinnen. Hieraus geht hervor, daß offenbar der Chlorgehalt der Hydrosole wesentlich für ihre Beständigkeit ist. Es erscheint nun zunächst sehr merkwürdig, daß ein geringer Chlorgehalt des Hydrosols sich ohne weiteres mit Silbernitrat nicht nachweisen läßt, auch dann nicht, wenn vor dem Zusatze von Silbernitrat mit Salpetersäure angesäuert wurde, sondern Chlorsilber erst dann ausfällt, wenn nach Zugabe eines geringen Überschusses von Silbernitrat die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und kräftig geschüttelt wird. Diese Erscheinung steht aber nicht ohne Analogie da, ist z. B. von Hantzsch und Desch[10]) auch beim Grahamschen Eisenoxydhydrosol beobachtet und dahin erklärt

worden, daß dieses eine komplexe Ferrichlorwasserstoffsäure enthält. Ruer[11]) hat es nun durch seine Versuche höchstwahrscheinlich gemacht, daß diese Erklärung nicht stichhaltig ist, sondern die Erscheinung darin ihren Grund hat, daß die Ausfällung des Chlorsilbers als Niederschlag (Gel) durch die Anwesenheit der Hydrosole der Zirkonsäure bzw. des Eisenoxyds, welche als Schutzkolloide wirken, verhindert wird und das Chlorsilber im Hydrosolzustande bestehen bleibt. Nur durch gewisse Kunstgriffe, die in Zusatz von Elektrolyten oder gar vollkommener Zerstörung des Schutzkolloids bestehen, wird das Chlorsilber ins Gel, also in einen filtrierbaren Niederschlag, übergeführt. In der Tat hat auch Ruer nachweisen können, daß zwar das Grahamsche Eisenoxydsol durch Zusatz eines großen Überschusses an Silbernitrat milchig getrübt wird und durch starke Ansäuerung der Lösung mit Salpetersäure nach kurzer Zeit sich ein eisenreicher Niederschlag absetzt, der sich aber beim Dekantieren mit Wasser wieder in eine milchartige Flüssigkeit, also ein Hydrosol zurückverwandelt. Erst durch Kochen des Hydrosols des Eisenoxyds mit Salpetersäure, bis die braune Farbe desselben der hellgelben des Ferrinitrats Platz gemacht hat, also das Kolloid vollkommen in ein Kristalloid umgewandelt ist, wird das Chlorsilber als filtrierbares Gel gewonnen.

Arthur Müller[12]) hat dann gefunden, daß sich ein opalisierendes Hydrosol des Zirkonoxyds, ähnlich wie das Eisenoxydsol von Graham, durch Auflösen von einem aus Zirkoniumnitratlösung durch überschüssiges Ammoniak gefällten und bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion mit Wasser gewaschenen Zirkoniumoxydgel in Zirkoniumnitratlösung in der Hitze oder durch Behandlung einer Zirkoniumnitratlösung mit zur vollständigen Umwandlung in Oxyd bei weitem unzureichenden Menge Ammoniak unter Erwärmung der Flüssigkeit neben wenig Oxydgel bildet. Beim Eindampfen hinterläßt das Sol einen gummiartigen Rückstand, der, mit Wasser behandelt, zuerst aufquillt und dann wieder das ursprüngliche Hydrosol gibt. Das Hydrosol verhält sich Elektrolyten gegenüber wie alle positiv geladenen Hydrosole, d. h. die Fällungswirkung eines Elektrolyten hängt von der Wertigkeit des Anions desselben ab, während sie unabhängig von der Wertigkeit des Kations ist. Übrigens hat schon Berzelius[13]) gefunden, daß eine Lösung von Zirkoniumnitrat „Zirkonhydroxyd" löst, und hatte in der entstandenen Lösung die Gegenwart eines basischen Zirkoniumnitrats angenommen. A. Müller hat aber weiter durch Analyse verschiedener Präparate von Zirkoniumnitrat nachweisen können, daß dieselben niemals die theoretische Menge an Nitration, sondern stets und zwar oft beträchtlich weniger enthalten, eine Tatsache, die auch schon früheren Autoren nicht entgangen war, welche aber meist, wie Berzelius, basische Nitrate annahmen. Es zeigte sich ferner, wie ja nach den Versuchen von Ruer nicht merkwürdig ist, daß beim Eindampfen von Zirkonnitratlösungen auf dem Wasserbade die Trockenrückstände um so weniger Nitrationen enthalten, je öfter das Eindampfen wiederholt wurde. Desgleichen geben sämtliche Zirkoniumnitratpräparate eine opalisierende Lösung, ein Beweis, daß dieselben ein Hydrosol enthalten. Daß dieses Hydrosol das des Zirkoniumoxyds ist, geht daraus hervor, daß 1 prozentige Zirkoniumnitratlösungen bei Anlegung einer Potentialdifferenz an der Kathode Zirkoniumoxydgel abscheiden und meist auf Zusatz einiger Tropfen Natriumsulfatlösung einen gallertartigen Niederschlag von Zirkoniumoxyd entstehen lassen. Müller verlangt deshalb die Streichung sämtlicher Formeln für

basische Zirkoniumnitrate aus der Literatur und weist ferner darauf hin, daß andere Zirkoniumsalze sich ganz analog wie das Nitrat verhalten. Diese Schlußfolgerung Müllers gilt aber nur für die verdünnten Lösungen der Salze; denn Rosenheim und Frank[14]) ist es möglich gewesen, wohl definierte und kristallisierte Nitrate, Sulfate und Chloride des Zirkoniums darzustellen, die erst in Lösung eine schnell verlaufende Hydrolyse erleiden und von denen das Nitrat $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ in trockener Atmosphäre unter Verwitterung auch Salpetersäure verliert.

Einige andere Zirkoniumsalze organischer Säuren konnte indessen auch Rosenheim und Frank nur in amorphem Zustande, das Oxalat sogar als gelatinösen Niederschlag erhalten, so daß wohl A. Müller nicht ganz unrecht hat, wenn er annimmt, daß beim Fällen von Zirkoniumnitratlösungen mit Alkalisalzen der erwähnten Säuren nichts anderes entsteht als Absorptionsverbindungen des Zirkoniumoxyds mit den Anionen dieser Salze, die ja bekanntermaßen von dem als Hydrosol positiv geladenen Zirkoniumoxyd stark festgehalten werden.

Dagegen haben Rosenheim und Hertzmann[15]) aus dem Zirkoniumacetat, einem gut kristallisierenden, durch Einwirkung von $ZrCl_4$ auf wasserfreie Essigsäure gewonnenen Salze, welches in wäßriger Lösung einer rasch verlaufenden Hydrolyse anheim fällt, durch Dialyse seiner $1\frac{1}{2}$ prozentigen Lösung ein im auffallenden und durchfallenden Lichte vollkommen klares Hydrosol erhalten, welches nur noch wenig Acetat enthält. Beim Erhitzen wird es sofort in ein klares, durchsichtiges, gallertartiges Gel übergeführt. KCl fällt quantitativ das Zirkoniumoxydgel aus.

Berzelius und nach ihm Paykull hatten gefunden, daß Zirkoniumsulfatlösungen eine beträchtliche Menge Zirkoniumhydroxyd aufzulösen vermögen, und hatten angenommen, daß in diesen Lösungen ein basisches Salz der Formel $ZrOSO_4$ enthalten sei. Durch eingehende Versuche in dieser Richtung konnte aber O. Hauser[16]) nachweisen, daß dieses Salz nicht existiert, sondern daß die besagten Lösungen das Hydrosol des Zirkoniumoxyds enthalten. Denn einmal wird durch Zusatz konzentrierter Lösungen von Elektrolyten, wie Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, aus diesen Lösungen das Hydrogel der Zirkonerde gefällt, welches jene Elektrolyte energisch absorbiert. Ferner sind die Lösungen auch nach sorgfältigem Filtrieren stets trübe und opalisierend. Endlich konnte aber Hauser noch nachweisen, daß das in einer verdünnten Lösung von neutralem Zirkoniumsulfat aufgelöste Zirkoniumoxydgel gar nicht an dem Gleichgewicht der sonst in Lösung befindlichen Stoffe teilnimmt, also auch nicht in wahre Lösung übergegangen sein kann.

Zum Schluß soll noch auf Untersuchungen von Szilard[17]) hingewiesen werden, die sich eng an die Arbeiten von A. Müller anschließen. Dieser Forscher gibt an, daß durch fortgesetztes Dekantieren des aus z. B. Nitratlösung durch Ammoniak gefällten Zirkoniumoxydgels mit immer neuen Mengen sehr reinen destillierten Wassers das Gel immer schwerer absetzt, bis es nur durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt werden kann und endlich dauernd suspendiert bleibt. Das so entstehende Hydrosol ist milchig getrübt und höchst empfindlich gegen Elektrolyteinwirkung, kann z. B. nicht an kohlensäurehaltiger Luft aufbewahrt werden, ohne zu gelatinieren. Durch Aufschichten von Paraffin kann es aber konserviert werden.

Dann hat Szilard[18]) durch Einbringen dieses, wie er annimmt, elektrolytfreien Hydrosols des Zirkoniumoxyds in Zirkonium-, Thorium- oder

Uranylnitrat oder -chloridlösungen, ebenso durch Eintragen von Thorium- oder Uranyloxydsolen in Zirkoniumnitrat, Thoriumnitrat oder Uranylnitrat- oder -chloridlösungen in vollkommener Analogie zu A. Müllers Befunden reversible Hydrosole gewinnen können, die vollkommen klar und auch gegen kleine Elektrolytmengen, gegen Erhitzung und Lichteinwirkung beständig sind. Nur besteht eine Grenze der Aufnahmefähigkeit der Nitrat- bzw. Chloridlösungen für die verschiedenen Oxyde; wird diese überschritten, so tritt Gelbildung ein. Selbst durch Hitze koaguliertes Eiweiß wird von den obengenannten Elektrolytlösungen reichlich aufgenommen. Szilard betont, daß die Ionenreaktionen der Komponenten in den komplexen Hydrosolen verschwunden seien; ferner, daß sie unfähig sind, weitere Oxydmengen aufzunehmen. Eine Dialyse ist möglich. Leider fehlen irgendwelche quantitative Angaben, die die genannten, gewiß interessanten Untersuchungen auf eine einigermaßen sichere theoretische Grundlage stellen könnten.

---

1) Berzelius, Sv. Vet. Akad. Handl. **1824**, 295; Pogg. Ann. **4**, 117, 1824.
2) Wedekind, Vortrag, Bunsenges. 1903, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 630—633.
3) Clemens Winkler, Ber. **23**, 2664—2668, 1890.
4) Wedekind, Vortr., Tübinger chem. Ges., 22. Novbr. 1906, Chemikerzeit. **1906**, 1264.
5) Kužel, z. B. D. R. P. 194348.
6) W. Biltz, Ber. **35**, 4436, 1902.
7) W. Biltz, Ber. **37**, 1100, 1105, 1109, 1904.
8) R. Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 282—303, 1905.
9) van Bemmelen, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 83, 1905; **49**, 125—147, 1907.
10) Hantzsch u. Desch, Ann. d. Chem. **323**, 28.
11) Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 85—93, 1905.
12) Arthur Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 316—324, 1907.
13) Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 117, 1825.
14) Rosenheim u. Frank, Ber. **40**, 803—810, 1907.
15) Rosenheim u. Hertzmann, Ber. **40**, 813—814, 1907.
16) Hauser, Ztschr. anorg. Chem. **54**. 208—212, 1907.
17) Szilard, Journ. Chim.-Phys. **5**, 488—494, 1907.
18) Szilard, Journ. Chim.-Phys. **5**, 495—496 u. 636—646, 1907.

Kolloides Zinn.

Sole des Zinns lassen sich nach zwei von The Svedberg ausgearbeiteten Methoden darstellen. Da Zinn leicht zerstäubbar ist, entsteht ein Methylalkosol desselben als tiefbraune Flüssigkeit, wenn man zwischen Elektroden aus Eisen oder Aluminium elektrolytisch gewonnenen Zinnbaum bringt und eine Potentialdifferenz von 110 Volt anlegt[1]. Die Stromstärke ist dabei minimal. Unter lebhafter Bewegung und intensiver Funkenentwicklung zerstäubt an der großen Oberfläche das Metall. Auch nach der zweiten von Svedberg[2] entdeckten Methode (siehe kolloides Silicium!) läßt sich sowohl ein Ätherosol als ein Isobutylalkosol des Zinns darstellen. Dabei kommt granuliertes Zinn zur Zerstäubung. Das Ätherosol ist eine braune Flüssigkeit, welche neben einem schwarzen Koagulum entsteht; das Isobutylalkosol beschreibt Svedberg als in der Durchsicht braunrote, im reflektierten Lichte graue, unbegrenzt haltbare Flüssigkeit.

Endlich sind noch Untersuchungen Burtons[3]) über Zinnsole zu erwähnen, die durch die von ihm bestimmten physikalischen Konstanten dieser Sole interessant sind. Die Methode der Darstellung ist die Bredigsche elektrische Zerstäubung der Kathode unter Verwendung von Gleichstrom, bei einer Bogenspannung von 30 Volt und einer Stromstärke von 6,5 Amp. Die spez. Leitfähigkeit eines mit reinstem Methylalkohol dargestellten Methylalkosols ermittelte Burton zu $12,5 \cdot 10^{-6}$, die Wanderungsgeschwindigkeit der Zinnteilchen nach der Kathode (das Sol zeigt positive Ladung) ist sehr klein. Das spez. Leitvermögen eines ebenso gewonnenen Äthylalkosols beträgt $2,9 \cdot 10^{-6}$; die Wanderungsgeschwindigkeit (die Ladung dieses Soles ist ebenfalls positiv) für einen Spannungsabfall von 1 Volt pro cm wurde zu $3,6 \cdot 10^{-5}$ cm in der Sekunde gefunden. Die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Dispersionsmittel wurde von Burton nicht berechnet. Über das Aussehen der dargestellten Alkosole gibt er nichts an, nur beschreibt er sie als sehr unbeständig, die trübe Flüssigkeit kläre sich alsbald und nach Filtration enthalte das Filtrat dann keine Spur von Metall mehr.

1) The Svedberg, Ber. **38**, 3619, 1905; Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 14, 4, 1905.
2) The Svedberg, Ber. **39**, 1712, 1906; Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 21, 11, 1906.
3) Burton Phil. Mag. [6] **11**, 425—447, 1906.

Zinnsäure.

Über die Zinnsäure existiert eine große Zahl sehr gründlicher Arbeiten, die fast sämtlich auch den Unterschied zwischen gewöhnlicher α-Zinnsäure und der Meta- oder β-Zinnsäure*) behandeln. In der Regel werden die Unterschiede in dem Verhalten der beiden Arten auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen isomeren Modifikationen zurückgeführt, und es werden immer neue Unterscheidungsmerkmale beigebracht, die sämtlich kurz so zusammengefaßt werden können, daß die α-Zinnsäure in konzentrierten Säuren und Alkalien leicht, die β-Zinnsäure dagegen praktisch nicht löslich ist. Eine eingehende historische Würdigung der Entwicklung der Frage der Zinnsäuren zu geben, ist nicht der Zweck dieses Handbuches, vielmehr soll nur eine Literaturzusammenstellung auf die wichtigsten dieser Arbeiten hinweisen[1]). Diese ist einer Arbeit van Bemmelens entnommen, die im Verein mit weiteren Arbeiten desselben Verfassers die Frage endgültig löst[2]). Aus diesem Grunde sollen diese Arbeiten eine eingehendere Berücksichtigung finden. Sie werden auch Gelegenheit geben, diesen und jenen Rückblick auf die erwähnten früheren Abhandlungen über α- und β-Zinnsäure zu werfen.

Die Lösung der Frage ist van Bemmelen dadurch gelungen, daß er auf die Zinnsäure die gleichen physikalischen Untersuchungsmethoden anwendete, wie auf die anderen von ihm behandelten amorphen Oxyde, z. B. ZrO_2, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2.

Was zunächst den Wassergehalt der Zinnsäuren als Gele betrifft, so hat van Bemmelen unzweifelhaft festgestellt, daß Absorptionsverbindungen von SnO_2 mit Wasser vorliegen und keine chemischen Hydrate; denn der Wassergehalt hängt ab von der Wasserdampfspannung der Umgebung, von der herrschenden Temperatur und endlich von der Struktur des Gels. Er hat ferner nachgewiesen, daß in der Zinnsäure und der Metazinnsäure nicht verschiedene Modifikationen vorliegen, sondern daß nur physikalische Strukturverschiedenheiten das abweichende Verhalten dieser Stoffe bedingen. Das

*) Zuerst wurden die Säuren als a- und b-Zinnsäure bezeichnet.

wird dadurch bewiesen, daß keine sprunghafte Änderung stattfindet, sondern daß mit der Zeit die Zinnsäure, ja sogar unter Wasser, wenigstens zum Teil, in Metazinnsäure übergeht und daß dieser Übergang ganz kontinuierlich vor sich geht. Ferner ist schon die Darstellung des Hydrogels von ausschlaggebender Bedeutung für seine Struktur, die sich namentlich durch verschiedenen Wassergehalt unter sonst gleichen Bedingungen kundgibt. Nach van Bemmelens Untersuchungen kann man im allgemeinen sagen, daß ein sehr wenig modifiziertes Gel der Zinnsäure, wie es beispielsweise durch Dialyse einer sauren oder alkalischen Stannisalzlösung oder durch Fällung einer Zinnchloridlösung mit Calciumcarbonat oder endlich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine alkalische Zinnsäurelösung entsteht, unter denselben Bedingungen mehr Wasser enthält und bei gewöhnlicher Temperatur es schwieriger verliert und bei Wiederwässerung mehr Wasser aufnimmt, wenn auch hier schon die Bereitungsarten geringe Verschiedenheiten bedingen, als ein stark durch Zeit und namentlich durch Erhitzen modifiziertes Gel. Vorzüglich modifiziert eine Erhitzung das Gel derart, daß das Gel der Zinnsäure nach und nach in das der Metazinnsäure übergeht, welche umgekehrt schon an feuchter Luft weniger Wasser festzuhalten imstande ist, es im trockenen Gasstrom leichter verliert und dann im gesättigten Wasserdampfe weniger Wasser wieder aufnimmt als das Gel der Zinnsäure. Ja sogar das Sol der Zinnsäure erleidet durch längere Erhitzung eine Umwandlung in dem gleichen Sinne, ohne daß eine Gelausscheidung stattfände. Noch schneller und vollständiger als durch bloße Erhitzung geht der Übergang von Zinnsäure in Metazinnsäure, also die Strukturänderung des Gels, vor sich durch Salpetersäure, namentlich in der Wärme. Verhindert wird der Übergang durch Weinsäure, stark verzögert oder ganz aufgehalten durch eine höhere Konzentration der Lösung an Salzsäure. Zurückverwandelt in Zinnsäure wird die Metazinnsäure durch längere Einwirkung von Salzsäure oder Kalilauge, und zwar um so schneller, je höher deren Konzentration ist. Während die Zinnsäure in verdünnten und konzentrierten Säuren und Alkalien, selbst kohlensauren Alkalien löslich ist und ihr Sol durch Zinnchlorür nicht gefällt wird, ist die Metazinnsäure zwar zum Sol löslich in verdünnter Salzsäure und Alkalien, wird aber aus diesen Lösungen gefällt durch konzentrierte Salzsäure, durch Schwefel-, Salpeter-, Arsen- und arsenige Säure, durch Chloride, Carbonate, Sulfate und endlich Zinnchlorür.

Aus diesem Verhalten geht wohl unzweifelhaft hervor, daß die Zinnsäure eine viel zartere, lockerere Struktur besitzen muß, die durch innere Zusammenziehungen einer festeren, weniger leicht durch Reagenzien angreifbaren Struktur, wie sie in der Metazinnsäure vorliegt, Platz macht. Es ist dies derselbe Vorgang, wie er auch bei der Titan- und Zirkonsäure beobachtet wurde und dort ebenso wie bei der Zinnsäure Anlaß zur Annahme verschiedener Modifikationen gegeben hat. Endlich sind hierher auch die Erscheinungen des Überganges von Ferrioxyd in Metaferrioxyd, von Tonerde in Metatonerde zu zählen. Es ist nach dem Gesagten nur selbstverständlich und kaum der Erwähnung wert, daß zwischen den Grenzen der Zinnsäure, die leicht löslich ist und der praktisch unlöslichen Metazinnsäure eine kontinuierliche Reihe von Zwischenstufen existiert, welche teilweise lösliche, teilweise unlösliche Zinnsäure in schwankenden Verhältnissen enthalten.

Auch über das Verhalten der Gele der Zinnsäuren gelösten Stoffen gegenüber hat van Bemmelen ausgedehnte Versuchsreihen[3]) angestellt, die zum

Teil dann verwickelte Resultate gegeben haben, wenn durch die Einwirkung der betreffenden Stoffe ein teilweiser Übergang ins Sol, also eine Peptisation stattfindet. Hier ist zunächst die Wirkung von Kalilauge auf das Gel der Zinnsäure zu erwähnen. Es geht zuerst um so mehr Zinnsäure in Lösung, je mehr KOH im Verhältnisse zu SnO_2 hinzugebracht wird, aber die Lösung (wahrscheinlich das Sol) ist erst dann eine beständige, wenn höchstens 8,8 Mol SnO_2 auf 1 Mol K_2O kommen, ist mehr Zinnsäure zugegen, so koaguliert nach kürzerer oder längerer Zeit (je nach der Menge SnO_2) die Lösung. Dabei wird von dem Gel ein großer Teil des KOH absorbiert, bei geringen Kalimengen fast die gesamte Menge. Aber die absorbierten Mengen sind nach dem bekannten Absorptionsgesetze abhängig von der Konzentration und der Temperatur, so daß keine Rede von einer Bildung chemischer Verbindungen sein kann, die vielmehr erst in kristallinischem Zustande entstehen, wenn die durch Alkali entstandenen Hydrosole in der Hitze eingedampft werden. Ganz analog wie die Zinnsäure verhält sich auch die Metazinnsäure gegen Kalilauge, es entsteht zunächst ein opalisierendes Sol durch Auflösung eines Teiles des Gels, aber auch hier tritt nach längerer Zeit Koagulation unter beträchtlicher Absorption von Alkali durch das Gel ein. Auch hier entstehen keine chemischen Verbindungen, sondern die Menge des festgehaltenen Alkalis hängt von den jeweiligen Umständen ab; das beweisen auch Versuchsresultate, wie sie von Frémy, Rose und Weber erhalten worden sind. Ähnliche Absorptionsverbindungen entstehen, wenn das Gel der Metazinnsäure mit Salzsäure behandelt wird oder wenn dessen Sol durch Schwefelsäure, ferner Kaliumferrocyanid oder Zinnchlorür koaguliert wird.

Die Zahlen, die van Bemmelen für die Absorption von Schwefelsäure durch Metazinnsäuregel fand, sind deshalb besonders interessant, weil sie in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen, die bekannte, in neuester Zeit bei derartigen Versuchen immer wieder aufgefundene Absorptionskurve ergeben, die ein Ausdruck des Gesetzes ist, daß aus verdünnten, wahren Lösungen durch amorphe Stoffe verhältnismäßig viel mehr aufgenommen wird, als aus konzentrierteren. Van Bemmelen weist darauf hin, daß danach das Henrysche Verteilungsgesetz $\frac{c_1}{c_2} = K$ nicht gilt, berechnet, daß für den vorliegenden Fall die Gleichung $\frac{(\text{Konz.}_{\text{Kolloid}})^5}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = \text{konst}$ ziemlich genau stimmt, scheut sich aber doch, die jetzt allgemein als den Tatsachen gut entsprechende Formel $\frac{(c_{\text{Substrat}})^n}{c_{\text{Lösung}}} = \text{konst}$ in dieser allgemeinen Form aufzustellen.

Dabei tritt wieder deutlich hervor, daß ein frisch bereitetes Gel der Zinnsäure unter denselben Verhältnissen ein stärkeres Absorptionsvermögen besitzt als die Metazinnsäure und daß auch die Vorgeschichte der letzteren von ausschlaggebender Bedeutung ist: eine bei 100^0 getrocknete Metasäure hat ein geringeres Absorptionsvermögen als eine solche, welche nicht erhitzt wurde. Es verhalten sich also Lösungen ganz ebenso wie das Wasser den Gelen gegenüber. In Fig. 1 sind die für die Aufnahme von Schwefelsäure durch Metazinnsäure von van Bemmelen aufgenommenen Kurven eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß Gele mit verschiedener Vorgeschichte verschiedenes Absorptionsvermögen besitzen: Kurve A und B.

Besonders eingehend wurde von van Bemmelen die Absorption von

Salzsäure und von Chlorkalium durch Metazinnsäure studiert. Er führte dabei unter Berücksichtigung des Wassergehalts des Gels bei gesättigtem Wasserdampf den Begriff der spezifischen Absorption ein und sah diese nur dann für größer als Null an, wenn das Verhältnis des Gehaltes an Millimolen absorbierter Substanz in 1 Mol Kolloidwasser, vorausgesetzt, daß man eine Verteilung derselben über das gesamte Gelwasser (2,2 Mol auf 1 Mol SnO_2) annimmt, zu der Konzentration der mit dem Gel in Gleichgewicht befindlichen Lösung (Millimole in 1 Mol H_2O) größer als 1 ist. Hiernach

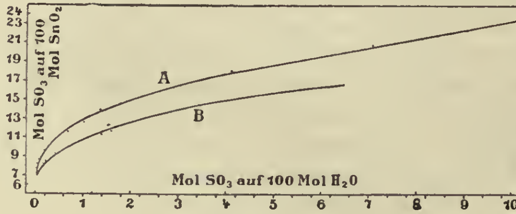
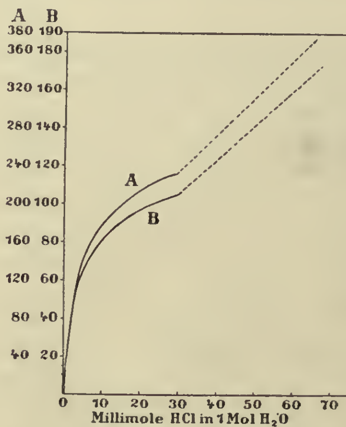


Fig. 1.

besitzt Metazinnsäure außer für Schwefelsäure und Kaliumsulfat nur für Salzsäure eine starke spezifische Absorption, während sie für Chlorkalium und auch Kaliumnitrat keine spezifische, sondern sogar eine negative Absorption aufweist; d. h. hier ist bei höheren Konzentrationen das Verhältnis stets kleiner als 1 und die Konzentration der Lösung ist größer als die im Gel-



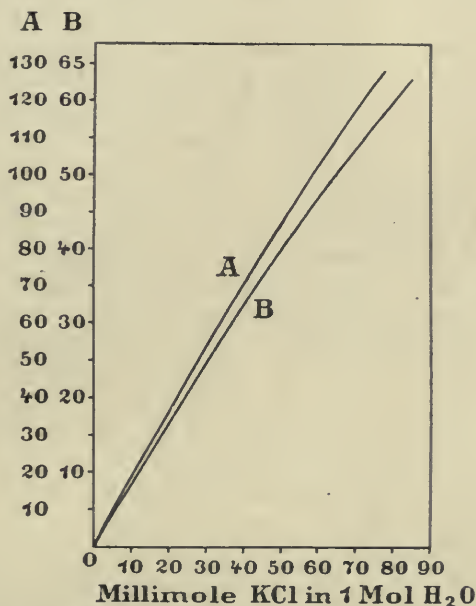
A: Millimole HCl in 1 Mol SnO_2; B: Millimole HCl in 1 Mol H_2O des Kolloids.

Fig. 2.

wasser. Übrigens nehmen die aus den gefundenen Werten konstruierten Kurven einen ganz analogen Verlauf, gleichgültig, ob die Konzentration des im Kolloid absorbierten Anteils des gelösten Stoffes auf 1 Mol des Kolloids oder nur auf 1 Mol des Wassergehalts desselben (unter der Annahme, daß 2,2 Mol H_2O im Kolloid als Lösungswasser fungieren) bezogen ist, wenn sie auch verschiedenartige Lage haben (Kurven A und B in den Figuren). Figur 2 gibt die Absorption von Chlorwasserstoff, Fig. 3 die von Chlorkalium wieder. Man erkennt deutlich die große Verschiedenheit der Absorption von HCl und

KCl. Ferner kennzeichnet sich auch in Fig. 2 scharf der Punkt, an dem eine Peptisation des Gels durch die Salzsäure beginnt, dadurch, daß die Kurve eine ganz andere Richtung einschlägt, indem die Metazinnsäure ein stärkeres Absorptionsvermögen erhält.

Zum Schlusse soll noch die Frage Erörterung finden, ob die in der Literatur vorhandenen Oxychloride des Zinns als chemische Individuen anzusehen sind oder nicht. Namentlich Engel[4]) stellt in einer Reihe von Arbeiten eine ganze Anzahl Formeln für Zinnoxychloride und Zinnmetaoxychloride auf. Diese sind meist ziemlich kompliziert, da auch ein Wassergehalt mit in sie hineinbezogen wurde. Die Sache liegt aber doch viel einfacher, als es nach Engels Arbeiten erscheint; denn Biron*)[5]) konnte nachweisen, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf die verschiedenen „Modi-



A: Millimole KCl in 1 Mol SnO_2; B: Millimole KCl in 1 Mol H_2O des Kolloids.

Fig. 3.

fikationen" der β-Zinnsäure eine ununterbrochene Reihe von Oxychloriden unbestimmter Zusammensetzung mit größerem oder geringerem Chlorgehalt entsteht; je mehr modifiziert das Gel ist, um so geringer wird derselbe. Die Unterschiede in dem Verhalten der am meisten voneinander entfernten β-Zinnsäuren gegen Chlorwasserstoff erlauben eine direkte qualitative Unterscheidung der entstehenden sogenannten Oxychloride, so daß verschiedene chemische Individuen (Meta- und Parazinnchlorid von Engel) vorgetäuscht werden. Man wird gewiß nicht fehlgehen, wenn man in diesen Oxychloriden nach diesen Befunden Birons und den Untersuchungen van Bemmelens nichts anderes als Absorptionsverbindungen der Zinnsäuren mit Chlorwasserstoff erblickt. Auch eine neuere Arbeit Birons, in der durch

*) Leider lagen mir diese Arbeiten nur im Referate im Chem. Centralblatt vor.

Leitfähigkeitsmessungen das Verhalten von $SnCl_4$ gegen Wasser verfolgt wird, spricht zugunsten dieser Auffassung.

Es ist schon längst bekannt, daß Zinnchlorid in wäßriger Lösung Hydrolyse erleidet, ohne daß immer eine Fällung von Zinnsäure einzutreten braucht. Umgekehrt ist es bekannt, daß Zinnsäure sowohl als Metazinnsäure durch Einwirkung von Salzsäure und Alkali, selbst Ammoniak, unter Umständen in Lösung gehen, ohne daß hierbei die Menge der Säure oder des Alkalis die Äquivalenz mit der Zinnsäure zu erreichen braucht. Wir wissen heute, daß es sich in diesen Fällen um eine Peptisationswirkung der Elektrolytlösungen handelt, um eine Umwandlung des Gels in das Hydrosol. Der erste, der hier planmäßig mit der Absicht der Darstellung eines möglichst reinen Hydrosols zu Werke ging, war Graham [6]). Er versetzte eine Lösung von Zinnchlorid mit Alkali oder eine Lösung von Natriumstannat mit Salzsäure und dialysierte die Flüssigkeit. In beiden Fällen entsteht hierbei auf dem Dialysator zunächst ein Gel, welches aber mit fortschreitender Reinigung wieder von selbst sich in das Hydrosol zurückverwandelt. Diese Peptisation schreibt Graham kleinen Mengen freien Alkalis, die noch zurückgeblieben sind, zu, fügt aber hinzu, daß sich diese durch fortgesetzte Dialyse, namentlich leicht bei Zugabe einiger Tropfen Jodtinktur (offenbar alkoholische Jodlösung) entfernen lassen. Durch Erhitzen wird dieses Hydrosol der Zinnsäure in das der Metazinnsäure umgewandelt. Beide Hydrosole werden durch kleine Mengen von Salzen und Salzsäure ins Gel übergeführt.

E. A. Schneider [7]) beschreibt eine noch einfachere Darstellungsweise des Zinnsäurehydrosols. Er fand, daß beim Eingießen einer sehr verdünnten Lösung von Stannichlorid in sehr schwachen, wäßrigen Ammoniak der zunächst entstehende Niederschlag sich wieder löst. Größere Ammoniakmengen erzeugen zwar einen bleibenden Niederschlag, dieser verschwindet aber wieder bei ausreichendem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser. Durch Dialyse kann man das entstandene wasserklare Hydrosol reinigen. Dasselbe wird erst durch sehr große Mengen konzentrierter Salpetersäure koaguliert. Verdünnte Schwefelsäure fällt zwar ein Gel, dieses ist aber in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Salzsäure erzeugt nur in Spuren Gelbildung, größere Mengen konzentrierter Säure bleiben ohne sichtbare Einwirkung (d. h. geben offenbar das Chlorid). Ammoniak in größeren Mengen, dann Natronlauge und eine ganze Reihe von Salzen bewirken Koagulation. Aus ihrem Verhalten geht hervor, daß es sich hier um die α-Zinnsäure handelt.

Zum Zwecke der Aufklärung der Natur des Cassiusschen Goldpurpurs hat Zsigmondy [8]) sehr gründliche Untersuchungen über die Darstellung und das Verhalten der Zinnsäurehydrosole angestellt. Die Darstellung ist ihm auf zwei Wegen gelungen. Überläßt man eine stark verdünnte Lösung von Zinnchlorid (2 g $SnCl_4$ in 3 l Wasser) sich selbst, so tritt Hydrolyse ein, und nach und nach scheidet sich ein gallertartiges Gel der Zinnsäure aus, welches sich durch Dekantieren und Auswaschen auf dem Filter weitgehend reinigen läßt. Dieses Gel verwandelt sich beim Befeuchten mit wenigen Tropfen Ammoniak und Verdünnen in ein klares Hydrosol. Das Gel ist, wenn es nicht zu lange unter der sauren Flüssigkeit gestanden hatte, in verdünnter und konzentrierter Salzsäure löslich und Salpetersäure erzeugt in dieser Lösung auch beim Aufkochen keinen Niederschlag. In Salpetersäure löst es sich nicht ganz vollständig, dagegen ist es in 15prozentiger Kalilauge löslich, und diese Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge flockig gefällt.

Ferner hat Zsigmondy durch Behandeln einer Lösung von 0,6 g Zinnchlorür in 4 l Wasser mit einem kräftigen Luftstrom durch Oxydation und gleichzeitige Hydrolyse ein Zinnsäuregel erhalten, welches ebenfalls nach dem Auswaschen durch sehr wenig Ammoniak mit Wasser sofort ein Hydrosol gibt. Das Gel ist in konzentrierter Salz- und Salpetersäure, ferner in 15prozentiger Kalilauge nicht löslich, löst sich aber beim Verdünnen offenbar zu einem Sol auf. In der salzsauren Lösung erzeugt Salpetersäure keinen Niederschlag. In der durch Kalilauge entstandenen Lösung erzeugt Natronlauge einen Niederschlag, der selbst bei starkem Verdünnen schwer löslich ist. Man sieht, daß die auf jenen zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Zinnsäuren nicht identisch sind, sondern die zweite der beschriebenen der Metazinnsäure näher steht als die erste. Die durch Ammoniak dargestellten Hydrosole lassen sich beide zum Sieden erhitzen, ohne daß Gelbildung dabei eintritt. Im elektrischen Potentialgefälle wandert SnO_2 nach der Anode, eine zwischen die Elektroden geschaltete Membran läßt die Zinnsäure nicht hindurch; diese lagert sich als Gallerte auf der der Kathode zugewendeten Seite ab. Die Ausscheidung löst sich, wenn sie mit dem Elektrolyten in Berührung bleibt, oder wenn man sie in destilliertes Wasser bringt, wieder auf. Ganz ebenso wie das Hydrosol der Zinnsäure verhält sich auch das Hydrosol des Cassiusschen Goldpurpurs. Es kann dies auch nicht wundernehmen, da ja Zsigmondy durch Synthese desselben aus dem Hydrosol der Zinnsäure und des Goldes einwandfrei dessen Zusammensetzung als ein Gemisch von Zinnsäure mit rotem Golde bewies. Übrigens läßt sich das noch feuchte Gel der Zinnsäure ebenso wie der feuchte Purpur außer durch Ammoniak auch durch Kalilauge und Salzsäure, wenn nur nachträglich verdünnt wird, zum Hydrosol peptisieren.

Ebenso wie das Zinnchlorid erleidet auch das Nitrat in wäßriger Lösung Hydrolyse. W. Biltz[9]) hat sich bekanntlich die leichte hydrolytische Spaltbarkeit vieler Metallnitrate zur Darstellung von Oxydhydrosolen zunutze gemacht. Die für die Gewinnung des Zinnsäurehydrosols nötige Stanninitratlösung stellte er durch Umsetzung einer 10prozentigen Lösung von Stannichlorid mit einer äquivalenten Bleinitratlösung her. Die auf das doppelte Volumen verdünnte, filtrierte Nitratlösung gibt durch Dialyse ein Hydrosol der Zinnsäure, welches aber immer noch einen bedeutenden Gehalt an Nitration besitzt und außerdem, wie nicht verwunderlich ist, etwas Blei enthält. Das Hydrosol erscheint im durchfallenden Lichte schwach, im auffallenden stark getrübt; es wird beim Erhitzen leicht gelatiniert. Auch Biltz[10]) beobachtete, daß sein Zinnsäurehydrosol im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode wandert und sich dort als gelatinöse Masse oder in dichten Flocken abscheidet. Demgemäß gibt es auch, im richtigen Verhältnisse mit positiv geladenen Hydrosolen zusammengebracht, Fällungen von Gelen, die beide Kolloide enthalten. Dabei ist ein Fällungsoptimum zu erkennen; bleibt das eine oder das andere Hydrosol in großem Überschusse, so ist gar keine Fällung zu bemerken.

Zinnsesquioxyd.

Das Hydrosol eines Zinnsesquioxyds, wie er annimmt, erhielt E. A. Schneider[11]) auf folgende Weise. Fügt man zum Hydrosol der Zinnsäure, wie es durch Dialyse einer mit Ammoniak versetzten, sehr verdünnten Zinnchloridlösung entstanden ist, Zinnchlorürlösung hinzu, so entsteht eine zeit-

weilige Trübung und eine Gelbfärbung der Flüssigkeit. Dialysiert man dieselbe bei Luftabschluß, so erhält man eine gelbliche, klare, neutral reagierende Flüssigkeit mit stark reduzierenden Eigenschaften. Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht z. B. sofort Goldpurpur.

Endlich dürfte es vielleicht nicht überflüssig sein, zu erwähnen, daß man mit Leichtigkeit die vorübergehende Bildung eines niederen Zinnoxydsols beobachten kann, wenn man eine verdünnte Zinnchlorürlösung, gewonnen aus gewöhnlichem käuflichen, also durchaus nicht zinnchloridfreien Zinnchlorür, mit Alkalien übersättigt zum Zwecke der Darstellung einer alkalischen Zinnoxydulsalzlösung. Die Flüssigkeit färbt sich dann oft tiefbraun, ist aber zunächst im durchfallenden Lichte klar und setzt dann nach und nach einen braunen Niederschlag ab. Daß das Hydrosol nicht haltbar ist, hat bei dem starken Elektrolytgehalte der Flüssigkeit nichts Wunderbares. Vielleicht ist die vorübergehende Entstehung des Hydrosols auch nur der Schutzwirkung der gleichzeitig anwesenden Zinnsäure zuzuschreiben.

Zinnsulfide.

Daß auch die Sulfide des Zinns, wie die übrigen Metallsulfide, kolloide Stoffe sind, ist wohl ohne weiteres einleuchtend. Trotzdem ist das Hydrosol des Stannosulfids (SnS) meines Wissens noch nicht dargestellt, während über das Hydrosol des Stannisulfids (SnS_2) mir nur eine Notiz von E. A. Schneider[12]) bekannt geworden ist. Wenn eine stark verdünnte Lösung von Stannichlorid in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so besteht der sich bildende Gelniederschlag nicht etwa aus reinem Stannisulfid, sondern diesem ist wasserhaltige Zinnsäure beigemengt. Das ist auch kein Wunder; denn in einer stark verdünnten Lösung von Stannichlorid ist dieses ja fast vollkommen hydrolytisch in HCl und das Hydrosol der Zinnsäure gespalten. Dagegen hat E. A. Schneider durch Behandlung des von ihm (durch Dialyse einer mit Ammoniak versetzten, sehr verdünnten Zinnchloridlösung) dargestellten Zinnsäurehydrosols mit Schwefelwasserstoff beim Erhitzen der farblos gebliebenen Flüssigkeit eine intensive Gelbfärbung beobachten können, so daß wohl über die Bildung des Hydrosols von SnS_2 kein Zweifel bestehen kann, da überdies durch einen Tropfen Salzsäure ein Hydrogel als gelbe, gelatinöse Masse ausgeschieden wird. Ob allerdings ganz reines SnS_2 ohne Beimischung von Zinnsäure vorliegt, ist nicht zu entscheiden, da Schneider keine Analyse des Gels vorgenommen hat.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine „salzsaure Lösung der Metazinnsäure“, d. h. also auf eine durch verdünnte Salzsäure peptisierte Metazinnsäure hat Jörgensen[13]) sehr eingehende quantitative Untersuchungen angestellt. Seine qualitativen Befunde stimmen ausgezeichnet mit den Versuchsresultaten von Barfoed[1]) überein, welcher z. B. auch schon gefunden hatte, daß sich aus dem Metazinnsäuresol durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag abscheidet, der zwar alles Zinn, aber dasselbe nur zum kleinsten Teile als Stannisulfid enthält. Jörgensen fand, daß sich mit zunehmender Schwefelwasserstoffkonzentration, mit steigender Zinnkonzentration, mit Verlängerung der Einwirkungsdauer des Schwefelwasserstoffs und mit Erhöhung der Temperatur steigende Mengen Stannisulfid, dagegen mit Erhöhung der Salzsäurekonzentration beträchtlich abnehmende Mengen von Sulfid bilden, endlich, daß es möglich ist, wenn der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nur genügend Zeit gelassen wird, schließlich alle Metazinnsäure in Stannisulfid um-

zusetzen. Eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hat Jörgensen aber nicht bestimmen können, da nach dem Schwefelwasserstoffzusatze die Flüssigkeit zunächst klar bleibt und erst nach und nach einen Niederschlag absetzt, so daß während des Reaktionsverlaufs das System sich aus einem homogenen in ein inhomogenes verwandelt.

In neuester Zeit ist nun von F. W. Schmidt[14]) das Hydrosol eines anderen Zinnsulfids dargestellt worden, welches dieser Forscher als Zinnoxysulfid $Sn_2S_3O \cdot aq$ anspricht. Das Gel desselben entsteht einmal, wenn man zunächst das aus Zinnchloridlösung gefällte Stannisulfidgel mit Ammoniumcarbonatlösung auskocht und die erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als schön weißer Niederschlag. Diesen kann man noch einfacher folgendermaßen erhalten. Man behandelt Zinnsulfid mit Ammoniak, worin es schwer, aber bei längerem Stehen löslich ist, dann fällt man aus dieser Lösung, nachdem sie längere Zeit an der Luft gestanden hat, durch verdünnte Schwefelsäure ein Stannioxysulfid in höchst fein verteilter Form als voluminöses, fast weißes Gel wieder aus. Dieses löst sich so gut wie vollkommen in Ammoniumcarbonat auf, und diese Lösung gibt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das weiße Gel des Zinnoxysulfids. Der Vorgang der Bildung ist der folgende: Der Verfasser hat durch peinliche Analyse nachweisen können, daß aus Stannichloridlösung (mit 25 Proz. Sn) durch Schwefelwasserstoff ein eigelber Niederschlag gefällt wird, welcher reines wasserhaltiges Zinndisulfid ist. Beim Trocknen an der Luft wird er dunkelbraun und verliert außer Wasser auch Schwefelwasserstoff. Das eigelbe Zinnsulfid löst sich bei Gegenwart einer genügenden Menge von Ammoniak in kurzer Zeit zu einer dunkelroten Flüssigkeit auf, aus der, solange die Farbe sich nicht verändert hat, durch verdünnte Schwefelsäure Zinndisulfid wieder ausgefällt wird. Läßt man aber die Flüssigkeit an der Luft stehen, so färbt sie sich gelb und wird schließlich farblos, indem sich Ammoniak mit Stannisulfid umsetzt unter Bildung von Stannioxysulfid und zunächst farblosem Schwefelammon, welches aber durch Luftzutritt gelbes Schwefelammonium und endlich unter Schwefelabscheidung, die auch sichtbar eintritt, Ammoniumthiosulfat erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure fällt nun Zinnoxysulfid, gemischt mit Schwefel, aus. Es kann auch noch etwas Stannisulfid in ganz geringer Menge zugegen sein, welches aber beim Ausziehen des Niederschlags mit Ammoniumcarbonat als braungelber Rückstand unlöslich zurückbleibt.

Das reinweiße Zinnoxysulfid ist nur in frischem Zustande in Ammoniumcarbonat ohne Rückstand löslich, je länger es steht, um so schwerer wird es aufgenommen. Getrocknet erscheint es als bernsteingelbe, harte Masse und ist dann in Ammoniumcarbonat nicht löslich, wird aber von Ammoniak noch vollkommen gelöst. Der Wassergehalt des Präparats hängt, wie bei allen kolloiden Substanzen, von der Wasserdampftension der Umgebung ab, so daß bestimmte Hydratformeln nicht aufgestellt werden dürfen.

Will man das Gel des Oxysulfids aus sehr verdünnter Ammoniumcarbonatlösung mit Schwefelsäure fällen, so bemerkt man, daß zu Anfang die Flüssigkeit trotz eines Überschusses der Säure klar bleibt und erst ein Niederschlag als äußerst feinflockige, weiße, blaustichige Masse entsteht, wenn durch heftiges Umschütteln der größte Teil des Kohlendioxyds ausgetrieben worden ist. Dieser äußerst feine Niederschlag geht beim drei- bis viermaligen Dekantieren mit Wasser nach und nach in ein Hydrosol über, welches gegen Lackmus sauer reagiert und durch Säuren nicht gelatiniert wird.

Literatur zur Zinnsäure.

1) Rose, Pogg. Ann. **75**, 1, 1848; **105**, 564, 1858; Löwenthal, Journ. prakt. Chem. **77**, 321, 1859; Marignac, Ann. min. [5] **15**, 277; Scheurer-Kestner, Journ. prakt. Chem. **79**, 219, 1860; Schiff, Ann. Chem. **120**, 47, 1861; Tschermak, Journ. prakt. Chem. **86**, 334, 1862; Graham, Ann. Chim. Phys. **3**, 121, 1864; Ann. Chem. **121**, 1; Weber, Pogg. Ann. **122**, 358; Ordway, Sill. Amer. Journ. [2] **40**, 173; Barfoed, Journ. prakt. Chem. **101**, 368, 1867; Musculus, Ann. Chim. Phys. **13**, 95; Austen, Amer. Journ. **1882**, 285; Engel, Compt. rend. **103**, 213.

2) van Bemmelen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 87—106, 1888; ferner Landwirtsch. Vers.-Stat. **35**, 79 ff., 1888.

3) van Bemmelen, l. c. und Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 331—341; van Bemmelen u. Klobbie, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 111—125, 1900.

4) Engel, Compt. rend. **124**, 765; **125**, 464, 651, 709, 1897.

5) E. Biron, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 933—947, 1904; **37**, 963 bis 993, 1906.

6) Graham, Pogg. Ann. **123**, 537 ff., 1864.

7) E. A. Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 82—83, 1893.

8) Zsigmondy, Ann. Chem. **301**, 361—387, 1898.

9) W. Biltz, Ber. **35**, 4434, 1902.

10) W. Biltz, Ber. **37**, 1099, 1904.

Zinnsesquioxyd.

11) E. A. Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 83, 1893.

Zinnsulfide.

12) E. A. Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 83, 1893.

13) Jörgensen, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 140—153, 1901.

14) F. W. Schmidt, Ztschr. Chem. u. Ind. Koll. **1**, 129, 1906.

Kolloides Blei.

Billitzer[1]) hatte gefunden, daß die kathodische Zerstäubung eines Metalles dann besonders begünstigt ist, wenn es eine rauhe Oberfläche besitzt und in einer recht lockeren Schicht vorliegt. Daher ist ein elektrolytischer Metallüberzug für die Zerstäubung zu Metallhydrosol sehr geeignet. Ein Lichtbogen zwischen Eisen- oder Zinkdrähten, von denen die Kathode elektrolytisch mit Blei überzogen ist, erzeugt demnach das Hydrosol des Bleis, indem der Lichtbogen eine charakteristische Färbung annimmt (welche, ist nicht gesagt). Das Hydrosol besitzt eine braune Farbe.

Später hat dann The Svedberg[2]) ein Methylalkosol des Bleis aus Bleifolie nach der ersten seiner beiden elektrischen Zerstäubungsmethoden, der modifizierten Bredigschen Gleichstrommethode (Näheres siehe kolloides Zinn!) als in der Durchsicht tiefbraune, im reflektierten Lichte blauschwarze Flüssigkeit gewonnen.

Auch nach der zweiten Zerstäubungsmethode (siehe kolloides Silicium!) The Svedbergs[3]) läßt sich ein Bleisol darstellen. Das Isobutylalkosol desselben erscheint im durchfallenden Lichte braun, im reflektierten schwarz und ist unbegrenzt haltbar.

Endlich hat sich noch Burton[4]) mit dem kolloiden Blei beschäftigt. Er stellte ein Hydrosol, dann ein Methylalkosol und ein Äthylalkosol dar,

sämtlich nach der Bredigschen Methode der Zerstäubung der Kathode im Gleichstromlichtbogen unter Anwendung von 30 Volt Bogenspannung und 6,5 Amp. Die Dispersionsmittel wurden in möglichster Reinheit verwendet. Das Wasser besaß z. B. eine spezifische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-6}$. Über das Aussehen der Bleisole berichtet Burton nichts, nur bezeichnet er sie als weniger beständig, als die von ihm dargestellten Edelmetallsole. Die spez. Leitfähigkeit des Bleihydrosols wurde von Burton zu $15{,}0 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Das Blei im Hydrosol wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode, und zwar für einen Spannungsabfall von 1 Volt auf 1 cm mit einer Geschwindigkeit von $12{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm pro Sekunde. Im Methylalkosol und Äthylalkosol hat Blei die gleiche Ladung wie im Hydrosol (also positiv).

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Bleis im Methylalkohol beträgt $22 \cdot 10^{-5}$ cm pro Sekunde, in Äthylalkohol $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm pro Sekunde für den Spannungsabfall von 1 Volt pro cm. Das Methylalkosol besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von $10{,}0 \cdot 10^{-6}$, das Äthylalkosol eine solche von $2{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Daten und der Dielektrizitätskonstanten des Dispersionsmittels konnte Burton endlich die Potentialdifferenz zwischen Bleiteilchen und Dispersionsmittel berechnen. Sie beträgt für Wasser + 0,018, für Methylalkohol + 0,044 und für Äthylalkohol + 0,023 Volt.

Nach Burtons Theorie ist die Bildung von Solen des Bleis in Wasser und Alkoholen deshalb möglich, weil diese Dispersionsmittel Hydroxylionen zu bilden vermögen, die sich als Schicht um die Bleiteilchen lagern, wodurch die letzteren positive Ladung annehmen. Nach dieser Theorie lassen sich daher Edelmetallsole in Alkoholen nicht herstellen, da diese Wasserstoffionen bedürfen. Inzwischen hat aber Svedberg gezeigt, daß auch Edelmetallsole in z. B. Isobutylalkohol darstellbar und teilweise auch beständig sind.

1) Billitzer, Ber. **35**, 1933, 1902.
2) The Svedberg, Ber. **38**, 3620, 1905; Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 14, 6, 1905.
3) The Svedberg, Ber. **39**, 1712, 1906; Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 21, 11, 1906.
4) Burton, Phil. Mag. [6] **11**, 425—447, 1906.

Stannooxyd, Germanooxyd, Bleioxyd und Bleisäure.

Es ist bekannt, daß Zinnoxydul, Germaniumoxydul und Bleioxyd in stark wasserhaltigem Zustande, als Hydroxyde, wie man sie bisher bezeichnete, amphotere Elektrolyte sind und sich daher in Säuren und Alkalien lösen. Aber sie sind schwach dissoziiert und die Salze daher hydrolytisch gespalten. Das gilt namentlich von den Lösungen in Alkalien. Es ist ein bedeutender Überschuß an Alkali dem Hydroxyd gegenüber nötig, um die Lösung zu bewirken. Dann aber, und das ist der für die Kolloidchemie wichtige Punkt, ist die zur Lösung nötige Alkalimenge nicht konstant, sondern hängt von deren Konzentration ab. Zinnoxydul zeigt ein Maximum der Löslichkeit, Bleioxyd ein Minimum in ½ prozentiger Natronlauge. Das rührt daher, daß im ersten Falle offenbar Zustandsänderungen des Oxyds bei höheren Konzentrationen des Alkalis eintreten. Beweis hierfür ist die Ausscheidung von braunem Zinnoxydul durch starkes Alkali. Beim Bleihydroxyd treten solche Änderungen dagegen wahrscheinlich nicht ein, da Herz[1]) nachweisen konnte, daß sowohl bei der Titration von

Lösungen, die Pb¨ enthalten, mit Kalilauge bis der zunächst gebildete Niederschlag sich eben wieder vollständig gelöst hat, als bei der Einwirkung von Kalilauge auf gefälltes, ausgewaschenes und bei 60 bis 70° getrocknetes Bleihydroxyd in Lösung das gleiche Verhältnis zwischen Pb¨ und OH′ erhalten wird. Durch Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen der Esterverseifungsgeschwindigkeit konnte Hantzsch[2]) fesstellen, daß in den alkalischen Lösungen ein beträchtlicher Teil wohl als Salz vorhanden ist. Hier ist der hydrolytisch gespaltene Anteil viel kleiner als z. B. beim Zinkoxyd, wo man eigentlich nur von einer kolloiden Lösung des Oxyds in Alkali innerhalb der von Hantzsch untersuchten Konzentrationen reden kann. Vielmehr ist der große Überschuß von Alkali zur Lösung nur deshalb nötig, weil die Hydrolyse fast vollständig durch Alkalizusatz zurückgedrängt werden muß, um die Ausscheidung der sehr schwer löslichen Oxyde zu vermeiden.

Zwar ist eine Lösung von wasserhaltigem Bleioxyd (Bleihydroxyd) in Alkali weitgehend hydrolytisch gespalten, aber nach Versuchen von Herz und Fischer[3]) diffundiert, wenn man die Lösung dialysiert, Blei durch die Membran hindurch, so daß, wie eben auch Hantzsch nachweisen konnte, in der Lösung Alkaliplumbit vorhanden ist. Bleioxyd scheidet sich dabei nicht aus. Ob schließlich bei fortgesetzter Dialyse etwa ein Hydrosol des PbO schließlich im Dialysator, wenn auch in sehr verdünntem Zustande, zurückbleibt, geht aus den Herzschen Angaben nicht hervor. Es scheint aber nicht der Fall zu sein. Anders verhält sich dagegen Kaliumplumbat. Bellucci und Parravano[4]) fanden, daß dieses farblose Salz durch Wasser sofort braun gefärbt wird und daß die Lösung selbst eine tiefbraune Farbe annimmt, ja daß ein peinlich von überschüssigem Alkali befreites Salz mit Wasser das Hydrosol der „Bleisäure“ liefert. Es wird nämlich, wie kryoskopische Versuche zeigten, das Salz vollständig hydrolytisch gespalten (es zeigt dieselbe Gefrierpunktserniedrigung, wie die äquivalente Menge Kalilauge) und bei der Dialyse geht nur KOH und keine Spur Blei durch die Membran. Während zuerst das Hydrosol gegen Lackmus stark alkalisch reagiert, wird mit fortschreitender Dialyse die Reaktion immer schwächer und endlich reagiert das Sol neutral. Hand in Hand hiermit wird die Gefrierpunktserniedrigung gegen reines Wasser immer kleiner und wird schließlich praktisch Null. Trotzdem ist aber im Hydrosole noch Alkali, ca. 2 Proz. K_2O, auf PbO_2 berechnet, enthalten. Es ist dies eine Menge, die ungefähr den in den Hydrosolen von Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 enthaltenen Quantitäten HCl entspricht. Wie dieses HCl in den genannten Hydrosolen, so spielt sicher auch der Kaligehalt im Hydrosol der Bleisäure die Rolle des Solbildners; denn mit fortschreitender Dialyse wird es immer unbeständiger und empfindlicher gegen koagulierende Einflüsse, um schließlich von selbst auf dem Dialysator zu gelatinieren. Ein neutral reagierendes Hydrosol besitzt eine kastanienbraune Farbe, ist in der Durchsicht vollkommen klar, erscheint im auffallenden Lichte getrübt und läßt sich filtrieren, zum Sieden erhitzen, ja sogar ausfrieren, ohne ins Gel überzugehen. Gegen Elektrolyte ist es empfindlich. Es wird sogar von Alkali koaguliert. Salze mit mehrwertigen Kationen fällen es vollkommen, solche mit einwertigen nur teilweise (die Chloride wurden zu dieser Untersuchung benutzt), doch verhalten sich auch die Anionen verschiedenartig (die Untersuchung geschah mit Kaliumsalzen): JO_4', C_2O_4'', Arsensäureanionen sind ohne Fällungswirkung, J', $Fe(CN)_6''''$, Weinsäureanion, F' fällen vollkommen, Cl', Br', SCN', NO_3', ClO_3', ClO_4', JO_3', MnO_4', Essigsäureanion, SO_4'', CrO_4'', Cr_2O_7'', $Fe(CN)_6'''$

fällen nur partiell. Das Arsenigsäureanion wirkt chemisch auf das Hydrosol unter Entfärbung desselben und schließlicher Fällung eines weißen, pulvrigen Niederschlags.

1) Herz, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 475—476, 1901.
2) Hantzsch, Ztschr. anorgan. Chem. **30**, 305—319, 1902.
3) Herz u. W. Fischer, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 454—456, 1902.
4) Bellucci u. Parravano, Atti R. Acad. dei Lincei [5] **15**, II, 542 u. 631, 1906.

Kolloides Thorium.

Das Hydrosol des Thoriums ist bisher nur nach dem Verfahren der Anätzung[1]) (Dr. Kužel) gewonnen worden. (Siehe kolloides Si und Ti!)

1) Kužel, D. R.-P. 194348.

Thoriumoxyd.

Die Darstellung eines Thoriumoxydsols ist zuerst von Cleve[1]) beschrieben worden. Wenn reines Thoriumoxyd, wie es durch Glühen von Thoriumoxalat gewonnen wird, auf dem Wasserbade mit Salz- oder Salpetersäure abgeraucht und dann mit Wasser behandelt wird, so entsteht eine milchweiße Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte klar orangegelb gefärbt erscheint. Durch Elektrolyte wird sie sofort getrübt und setzt dann schnell einen Niederschlag ab. Auch das Hydrosol klärt sich bei längerem Stehen von oben her nach und nach, indem sich ein milchweißer Schlamm am Boden des Gefäßes sammelt, der aber beim Umschütteln sich sofort wieder verteilt und das ursprüngliche Hydrosol zurückbildet. Es scheint, daß die Entstehung dieses Hydrosols auf eine Anätzung des Oxyds durch das Abrauchen mit Säure, dadurch bedingte Verkleinerung der Molekularkomplexe und Zuführung der durch diese Anätzung entstehenden, für die Hydrosolbildung wesentlichen Ionen $Th^{····}$ zurückzuführen ist.

Später hat dann W. Biltz[2]) durch Dialyse einer Thoriumnitratlösung (7 g $Th(NO_3)_4$ in 50 ccm H_2O) ein wasserklares Thoriumoxydsol dargestellt, welches von Nitration durch Dialyse nicht vollkommen zu befreien ist, ein Beweis, daß $Th(NO_3)_4$ wesentlich für das Bestehen des Hydrosols ist. Das hydrosolbildende Ion ist $Th^{····}$; denn im elektrischen Potentialgefälle wandert das Oxyd nach der Kathode[3]); es wird dort eine mit Gasblasen durchsetzte Gelmasse abgeschieden. Demgemäß gibt es auch, mit negativ geladenen Hydrosolen im richtigen Verhältnisse gemischt, Niederschläge, welche beide Kolloide enthalten. Gegen Erhitzung zum Sieden ist das Thoriumoxydsol beständig. Beim Eindampfen des Hydrosols auf dem Wasserbade hinterbleibt aber eine glänzende gummiartige Masse, welche sich in Wasser nicht wieder löst.

Weiter hat dann Arthur Müller[4]) ein Thoriumoxydhydrosol dargestellt, indem er zunächst das Thoriumoxydhydrogel durch Alkali aus Thoriumnitratlösung fällte, es dann rein auswusch, in Wasser suspendierte und nach Erhitzen zum Sieden nach und nach verdünnte Thorium-

nitratlösung zubrachte, bis sich das Oxydgel vollkommen zu einem schwach opalisierenden Hydrosol verteilte. Das Hydrosol hinterläßt beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade einen lackartigen, spröden Rückstand, der beim Befeuchten mit Wasser zu einer klebrigen Masse aufquillt und durch eine größere Wassermenge in das ursprüngliche flüssige Hydrosol zurückverwandelt wird. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das Hydrosol nach der Kathode wie das Biltzsche Hydrosol und gibt demnach mit negativ geladenen Hydrosolen unter geeigneten Umständen Gelgemische. Das Thoriumoxydgel löst sich aber nicht nur in Thoriumnitratlösung zu einem Sol, sondern wird auch von wenig verdünnter Salzsäure, Aluminiumchlorid- und Ferrichloridlösung peptisiert[5]). Die entstandenen Hydrosole wandern ebenfalls nach der Kathode und geben dort einen flockigen, mit Gasblasen durchsetzten Niederschlag. Alle diese Müllerschen Thoriumoxydsole sind daher besonders empfindlich gegen Salze mit mehrwertigen Anionen und gegen Hydroxylionen, während z. B. Säuren, auch starke, mit einwertigen Anionen erst in hoher Konzentration das Gel ausfällen. Durch Ausschütteln mit Benzin nach Winkelblech[6]) werden sie gelatiniert und geben an der Trennungsfläche zwischen Benzin und wäßriger Flüssigkeit eine zellige, mit Luftblasen durchsetzte Masse. Als besondere Merkwürdigkeit ist zu erwähnen, daß die Ionenreaktionen der zur Herstellung der beschriebenen Sole verwendeten Salze, wie Müller hervorhebt, verschwunden sind, z. B. fällt wohl Ferrocyankalium aus einem durch Auflösen des Thoriumoxydgels in Ferrichloridlösung entstandenen Sole ein Gel, aber die Bildung von Berlinerblau bleibt aus. Ob allerdings die in das Sol eingegangenen Anionen ihre normalen Reaktionen noch besitzen, darüber scheint Müller keine Versuche angestellt zu haben. Nach Versuchen von Hantzsch[7]) am Grahamschen Eisenoxydhydrosole und von Ruer[8]) am Hydrosole der Zirkonsäure, wie er sie durch Hydrolyse von Zirkoniumoxychlorid gewonnen hat, dürften auch hier Anomalien auftreten.

Arthur Müller konnte nun feststellen, daß ein bestimmtes Minimum des peptisierenden Elektrolyten dem Oxyde gegenüber nicht zu erkennen ist, daß vielmehr die Menge von jenem hauptsächlich abhängig ist von der Beschaffenheit des Oxydgels. Ist dieses frisch gefällt und mit möglichster Beschleunigung ausgewaschen worden, so ist zur vollkommenen Peptisierung viel weniger derselben Elektrolytlösung notwendig, als wenn es längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, ja ein in der Hitze gefälltes und heiß ausgewaschenes Oxydgel läßt sich meist überhaupt nicht peptisieren. Es zeigt sich hier wieder der große Einfluß verschiedener Faktoren auf die Struktur eines Gels, wie er namentlich durch die klassischen Arbeiten van Bemmelens wiederholt bekannt geworden ist. Müller glaubt die Ursache der Entstehung der beschriebenen Hydrosole in einer Anätzung der Oxydgele durch die hinzugebrachten Elektrolytlösungen suchen zu sollen. Gewiß hat auch eine solche Vorstellung viel Wahrscheinlichkeit. Man müßte dann eine intermediäre Bildung basischer Salze in der Lösung annehmen, die ja auch für den analogen Fall der Bildung eines Eisenoxydsols von H. W. Fischer[9]) nachgewiesen werden konnte.

Auch ein „elektrolytfreies“ Thoriumoxydsol hat Szilard[10]) dargestellt durch fortgesetztes Auswaschen und Dekantieren des aus verdünnter Thoriumnitratlösung mit verdünntem Ammoniak gefällten Oxydgels. Es verteilt sich dann schließlich das Gel zu einem milchartigen, weißen Hydrosol. Die

letzten Waschwässer lassen keine Reaktion auf Ammoniak erkennen, und die Leitfähigkeit des Hydrosols ist fast gleich der des verwendeten destillierten Wassers. Das Hydrosol ist gegen Elektrolyteinwirkung sehr empfindlich, muß sogar vor der Einwirkung der Luftkohlensäure geschützt werden, wenn es nicht spontan koagulieren soll. Über die sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Hydrosols, namentlich seine Wanderungsrichtung im elektrischen Potentialgefälle ist leider nichts bekannt. Daher ist es auch unmöglich, irgendwelche Vermutungen über seine Entstehung auszusprechen. Über die von Szilard[11]) durch Einbringen seiner elektrolytfreien Hydrosole in bestimmte Elektrolytlösungen, ähnlich wie nach der Müllerschen Methode, hergestellten Hydrosole ist schon beim Zirkonium das Nötige gesagt worden.

Es erübrigt noch, auf den Unterschied im Aussehen der Hydrosole hinzuweisen: das von Cleve dargestellte Hydrosol des Thoriumoxyds ist eine milchähnliche Flüssigkeit, die also im auffallenden Lichte stark getrübt erscheint, während das Biltzsche Hydrosol vollkommen wasserklar ist und das Müllersche nur schwach opalisiert. Zweifellos handelt es sich hier um ähnliche Strukturverschiedenheiten der Oxyde, wie sie in der gewöhnlichen und der Metazinn- und Zirkonsäure usf. vorliegen. Es ist ja auch ganz klar, daß das geglühte Thoriumoxyd, auch wenn es nachträglich mit Säure angeätzt wurde, eine viel dichtere Beschaffenheit besitzen muß, als ein Oxyd, welches durch Hydrolyse in der Kälte aus dem Nitrat hervorgeht. Daß Müllers Hydrosol schwach opalisiert, hat nur darin seinen Grund, daß er zunächst seine Oxydaufschlämmung in Wasser zum Sieden erhitzte, wodurch zweifellos ein Dichterwerden des Niederschlags herbeigeführt wird, und dann die peptisierenden Elektrolyte zufügte, während Szilard umgekehrt zur Elektrolytlösung nach und nach seine Oxydaufschlämmung hinzubrachte. Für das Szilardsche elektrolytfreie Hydrosol, welches ebenfalls als eine milchartige Flüssigkeit beschrieben wird, kann allerdings das oben angeführte Argument nicht ins Feld geführt werden, da es ja durch Elektrolytzuführung vollkommen geklärt wird. Offenbar hat es durch die einfache Behandlung mit Wasser nur einen höchst unvollkommenen Grad der Zerteilung erlangt.

Die hier ausgesprochene Ansicht findet ihre vollste Bestätigung durch die Arbeiten von Henry Stevens[12]) und Wyrouboff und Verneuil[13]), wenn auch ihre Verfasser, namentlich Stevens, durch sie die Existenz der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids zu beweisen suchen. Der letztere stellte nämlich fest, daß das aus dem Oxalat entstehende Thoroxyd nur bei längerem, heftigen Glühen, also genau so wie die Kieselsäure, vollkommen wasserfrei wird und dann sich nach dem Cleveschen Verfahren nicht mehr durch Behandlung mit Salz- oder Salpetersäure in das milchweiße Hydrosol verwandeln läßt. Demgemäß fand er auch, daß nur das schwach geglühte Oxyd Wasser aus der Umgebung (es ist hygroskopisch) und Salzsäure aufzunehmen imstande ist. Und zwar absorbiert es um so mehr HCl-Gas, je niedriger die Temperatur, der es ausgesetzt war, gehalten wurde und je mehr Wasser es noch enthält. Ein konstantes Verhältnis zwischen Th und Cl konnte somit nicht gefunden werden. Dagegen gibt Stevens an, daß die Lösung des „Oxychlorids“, welches durch die Behandlung mit HCl entstehen sollte, um so weniger im auffallenden Lichte getrübt erscheint, je mehr Cl es enthält, also auch je wasserreicher das als

Ausgangsmaterial dienende Thoriumoxyd war, je weniger hoch die Temperatur gesteigert worden war. Ferner weist Stevens darauf hin, daß sämtliche „Lösungen“ dieser „Oxychloride“ durch einen Mehrzusatz von Säure gefällt werden, daß Ammoniak aus den Lösungen die „Metathorsäure“ fälle, welche in wenig Mineralsäure, wenn man sorgfältig jeglichen Überschuß an Säure vermeide, löslich sei. Man erkennt aus diesen Andeutungen, die hier genügen müssen, daß Metathorsäure und deren „Oxychloride“ sich genau ebenso verhalten wie Metazirkonsäure und deren HCl-Absorptionsverbindung. Nach den Arbeiten Ruers und namentlich denen van Bemmelens ist somit kein Zweifel, daß auch die Metathorsäure keine besondere Modifikation des Thoriumoxyds ist, sondern nur physikalische Bauverschiedenheiten die Verschiedenheit des Verhaltens bedingen. Die Metathoriumoxychloride sind demnach auch nichts anderes, als HCl-Absorptionsverbindungen und das stark geglühte Oxyd hat die Fähigkeit, Wasser und HCl zu absorbieren, ebenso verloren, wie stark geglühte Kiesel- und Zinnsäure.

Endlich bezeichnet Stevens als höchst merkwürdig das Verhalten der „Lösungen von Metathoroxychlorid“ gegen Silbernitrat. Es entsteht nämlich dabei keine Fällung von Chlorsilber, sondern nur eine mehr oder weniger starke Opaleszenz, die auch beim Kochen keinem Niederschlage Platz macht. Stevens glaubt deshalb, daß die wäßrige Lösung keine Chlorionen enthält. Man erkennt aber sofort, daß hier ebenso wie beim Zirkonsäure- und dem Ferrioxydsole diese Kolloide als Schutzkolloide auftreten und die Ausscheidung des Gels des Chlorsilbers verhindern.

---

1) Cleve, Jahresber. **1874**, 161.
2) W. Biltz, Ber. **35**, 4436, 1902.
3) W. Biltz, Ber. **37**, 1100, 1904.
4) Arthur Müller, Ber. **39**, 2857—2859, 1906.
5) Arthur Müller, Ztschr. anorg. Chem. **57**, 314 ff., 1908.
6) Winkelblech, Ztschr. angew. Chem. **19**, 1953, 1906.
7) A. Hantzsch u. Desch, Ann. Chem. **323**, 28.
8) Ruer, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 85—93, 1905.
9) H. W. Fischer, Habilitationsschrift **1907**, 44 ff.
10) Szilard, Journ. Chim. Phys. **5**, 488—494, 1907.
11) Szilard, Journ. Chim. Phys. **5**, 495—496 u. 636—646, 1907.
12) Stevens, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 41—52, 1901.
13) Wyrouboff u. Verneuil, Compt. rend. **127**, 863, 1898.

Nachträge.

Kohlenstoff.

Graphit (zu S. 53). Le Chatelier und S. Wologdine (Compt. rend. **146**, 49, 1908) bestimmten die Dichte zahlreicher künstlicher und natürlicher Graphite. Die Materialien wurden einer eingehenden Reinigung durch Säuren, Schmelzung, Pressung usw. unterworfen und hatten dann sämtlich mit sehr geringen Abweichungen eine Dichte (d_4^{15}) von 2,255. Die wechselnden Ergebnisse älterer Bestimmungen sind auf ungenügende Reinigung der Materialien zurückzuführen.

Acetylen (zu S. 94). Bredig und Usoff[281]) haben die im Text zitierten Leitfähigkeitswerte von Jones und Allen als wesentlich durch Verunreinigungen vorgetäuscht festgestellt. C_2H_2 ist vielmehr eine so schwache Säure, daß die durch sie bedingte Leitfähigkeit kaum meßbar ist.

Kohlenstofftetrachlorid (zu S. 114). F. Dolezalek (Ztschr. physik. Chem. **64**, 727, 1908) benutzt die Dampfdruckbestimmungen von Zawidzki[351]) an Tetrachlorkohlenstoff-Benzol-Mischungen, um Schlüsse auf den Molekularzustand des flüssigen CCl_4 zu ziehen. Dolezalek nimmt an, daß die Partialdampfdrucke der Mischungskomponenten sich nur dann linear mit dem Molenbruch ändern, wenn die beiden Stoffe weder miteinander Verbindungen eingehen, noch sich assoziieren. Steigt der Partialdruck langsamer als der Molenbruch an, so bilden sich Verbindungen in den Gemischen, steigt er rascher, so treten Assoziationen auf. Für den vorliegenden Fall ergibt die rechnerische Behandlung der Dampfdruckwerte, daß CCl_4 bei 50° zu 8,79 Molprozent aus Doppelmolekülen besteht. In einem molekularen Gemenge von CCl_4 und C_6H_6 sind jedoch nur 4 Molprozent assoziierter Moleküle enthalten.

Ameisensäure (zu S. 127). Die Synthese aus CO und Wasser verläuft gemäß D. R.-P. Nr. 209417 (Chem. Centralbl. **1909**, I, 1786, Rud. Koepp & Co., Östrich) bei Temperaturen über 120° C schnell und vollständig, wenn man statt festen Ätzalkalis verdünnte Lösungen, sogar in Gestalt einer Aufschlämmung von CaO in Na_2SO_4-Lösung, zur Absorption von CO (aus Generatorgas) benutzt. Die so als Salz oder nach Destillation mittels H_2SO_4 frei erhältliche Ameisensäure ist so rein und gleichzeitig so billig, daß sie nicht nur mit Essigsäure konkurrieren kann, sondern sogar zur Herstellung von Oxalsäure benutzt wird.

(Zu S. 130.) Nach Messungen von D. E. Tsakalotos (Compt. rend. **146**, 1146, 1908) entspricht die innere Reibung von Ameisensäure-Wasser-Ge-

mischen etwa der Mischungsregel. Auch dies spricht gegen die Annahme einer Hydratbildung.

Oxalsäure (zu S. 133). Für die Löslichkeit der Oxalsäure in Schwefelsäurelösungen bei 25⁰ macht F. Wirth (Ztschr. anorg. Chem. **58**, 213, 1908) folgende Angaben:

H_2SO_4 Mol/l	Oxalsäure Mol/1000 g Lösung	Dichte der ges. Lösung
0	1,134	1,047
1,00	0,892	1,064
2,39	0,668	1,14
4,85	0,432	1,157
6,45	0,346	1,22
8,9	0,253	1,28

Die Löslichkeit der Oxalsäure nimmt also beim Zusatz von Schwefelsäure erst rasch, bei starken Zusätzen schließlich langsamer ab.

Kohlenoxyd (zu S. 138). Das Gewicht eines l CO unter Normalbedingungen beträgt nach P. Guye 1,2504 g (Arch. Genf. [4] **24**, 34, 1907).

Kohlendioxyd (zu S. 148). Das Gewicht eines l CO_2 unter Normalbedingungen beträgt nach P. Guye 1,9768 g (Arch. Genf. [4] **24**, 34, 1907).

(Zu S. 152.) Da die Bestimmung der kritischen Temperatur bereits durch sehr kleine Mengen fremder Gasbeimengungen empfindlich beeinflußt wird, haben Bradley und Hale (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1090, 1908) eine Methode zur Darstellung äußerst reinen Kohlendioxyds ausgearbeitet. Sie beruht auf der Einwirkung chemisch reiner Schwefelsäure auf Natriumhydrocarbonat.

(Zu S. 153, 163.) Aus den Abweichungen vom Henryschen Gesetz für die Wasserlöslichkeit und aus Dampfdichtebestimmungen (für beides fehlt Literaturangabe) schließt J. Walker (Einführung in die physikalische Chemie [Braunschweig 1904]), daß bei höheren Drucken im Gas Doppelmolekeln vorhanden sind.

(Zu S. 159.) Durch Druckerhöhung nimmt die spezifische Wärme des Kohlendioxyds stark zu. W. A. Douglas Rudge (Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 85, 1907) fand die spez. Wärme bei konstantem Volumen unter 400 bis 500 Atmosphären im Mittel zu 0,45; die Versuchstemperatur lag oberhalb 32⁰. Nach den Messungen von Joly [738]) berechnet man durch Extrapolation für das genannte Druckgebiet 0,4.

(Zu S. 164.) Über die Beeinflussung der Cl_2-Löslichkeit in Wasser durch Zusatz von Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker, Urethan, Acetamid, Antipyrin, Thioharnstoff s. Rothmund, Ztschr. Elektrochem. **14**, 532, 1908.

Kohlendioxyddissoziation (zu S. 179). Haber und Le Rossignol (Ztschr. physik. Chem. **66**, 181, 1909) zeigen, daß die Annahme von Le Chatelier, der heißeste Teil der Kohlenoxydknallgasflamme habe eine Temperatur von 3000⁰, unhaltbar ist. Folgert man mit Le Chatelier aus den Messungen von Ste. Claire-Deville, daß die CO_2-Dissoziation in dem betreffenden Flammenteile 40 Proz. beträgt und benutzt man die von Le Chatelier für die spezifischen Wärmen der reagierenden Gase verwandten Werte, so sieht man, daß die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds für eine Erhitzung des Reaktionsgemisches auf 3000⁰ gar nicht hinreicht. Auch lassen die Devilleschen Angaben weit eher auf eine Dissoziation von 24 Proz. als auf eine solche von 40 Proz. schließen. Nach Neubestimmungen

der Verfasser beträgt die Dissoziation dicht über der Spitze des inneren Konus rund 37 Proz. Die thermodynamische Berechnung liefert unter Zugrundelegung der Werte von Langen für die spezifischen Wärmen und von Nernst und v. Wartenberg für die Dissoziation bei höherer Temperatur als zugehörige Temperatur 2600^0. Dieses Resultat steht mit anderen Beobachtungen im Einklang; so zeigt z. B. ein dünnes Iridiumblech über der Spitze des Innenkegels beginnende Schmelzung.

Kohlensuboxyd (zu S. 204). Nach Bestimmungen von O. Diels und P. Blumberg (Berichte **41**, 82, 1908) ist die Molekularrefraktion des Kohlensuboxyds bei etwa 0^0 $M_D = 16{,}6$. Die Molekulardispersion $\gamma - \alpha$ wurde in zwei Versuchsreihen zu 0,736, 0,739, 0,862 gefunden; die Verfasser vermuten, daß der letzte Wert der Wahrheit am nächsten kommt. Die Werte für die Refraktion und Dispersion stehen nach Ansicht der Verfasser mit der von Diels und Wolf für das Suboxyd aufgestellten Strukturformel in gutem Einklang, während die Michaelsche Formel weit niedrigere Werte vorhersehen läßt. Doch erkennt Michael (Berichte **41**, 925, 1908) den optischen Konstitutionsbeweis nicht als bindend an.

Schwefelkohlenstoff (zu S. 212). Battelli (Phys. Ztschr. **9**, 674, 1908) bestimmte bei tiefen Temperaturen folgende spezifische Wärmen c:

t =	$+0{,}09^0$	$-18{,}23^0$	$-26{,}54^0$	$-44{,}2^0$	$-59{,}4^0$	$-71{,}15^0$	$-95{,}75^0$
c =	0,238	0,217	0,213	0,201	0,196	0,194	0,195.

Thiocarbonate (zu S. 218). Cuprothiocarbonatverbindungen sind von K. A. Hofmann (Ber. **36**, 1146, 1903) erhalten worden.

Silicium.

Siliciumionenbildung (zu S. 289). Andeutungen einer Fähigkeit zur Kationenbildung finden sich in salzartigen Verbindungen, wie Tri-Dibenzoylmethyl-Siliciumnitrat, $[CH(COC_6H_5)_2]_3SiNO_3$, (s. Dilthey, Ber. **36**, 3207, 1903) und ähnlichen, die in alkoholischen Lösungen ephemer existieren.

Siliciumwasserstoffe (zu S. 298 f.). Wesentlich andere Resultate als Moissan und Smiles erhielt Lebeau (Compt. rend. **148**, 43, 1908) bei der Verflüssigung und Fraktionierung von Gemischen der Siliciumwasserstoffe (dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf Magnesiumsilicid). Er bekam zunächst reines, nicht entzündliches Siliciummethan und ein selbstentzündliches Gas, das bei erneuter Fraktionierung reines Siliciumäthan vom spez. Gewicht 2,18 und Siedepunkt -7^0 (nach Moissan und Smiles 52^0!) und eine kleine Menge einer selbstentzündlichen, über 60^0 siedenden Flüssigkeit, vermutlich Silicoäthylen, Si_2H_4, liefert.

Chlorsubstitutionsprodukte der Siliciumwasserstoffe. Durch Einwirkung von HCl-Gas auf amorphes Si soll man nach Besson und Fournier (Compt. rend. **148**, 555, 1909) Silicomethylchlorid, SiH_3Cl (Siedepunkt gegen -10^0), und Silicomethylenchlorid, SiH_2Cl_2 (Siedepunkt gegen $+12^0$), erhalten. Nach denselben Verfassern (Compt. rend. **148**, 839, 1909) entsteht bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von trocknem Wasserstoff und $SiHCl_3$-Dampf eine ölige Flüssigkeit, aus der sich mehrere Chlor-Siliciumverbindungen, u. a. Perchlorsilicopropan Si_3Cl_8, -pentan Si_5Cl_{12} durch Fraktionierung isolieren lassen.

Quarz und **amorphes Siliciumdioxyd** (zu S. 326 und 330). Nach K. Scheel (Ber. Deutsch. Phys. Ges. **5**, 2, 1907 und Phys. Ztschr. **8**, 755,

1907) folgt die lineare Ausdehnung des Quarzes in der Richtung der Hauptachse zwischen -190^0 und $+16^0$ folgender Formel:

$$l_t = l_0 \,(1 + 6{,}946 \cdot 10^{-6}\,t + 0{,}00996 \cdot 10^{-6}\,t^2).$$

Für Quarzglas gilt zwischen -190^0 und $+100^0$:

$$l_t = l_0 \,(1 + 0{,}217 \cdot 10^{-6}\,t + 0{,}002379 \cdot 10^{-6}\,t^2).$$

Quarzglas verkürzt sich beim Erwärmen von -190^0 auf 16^0 um 41 μ pro m.

Silicate (zu S. 344). Aus Steins Daten ist folgende Tabelle zusammengestellt:

Silicat	Schmelzpunkt	Dichte	
		kristall.	glasig
$BeO \cdot SiO_2$	$> 2000^0$	2,35	—
$2BeO \cdot SiO_2$	$> 2000^0$	2,46	—
$MgO \cdot SiO_2$	1565^0	3,06	—
$2MgO \cdot SiO_2$	$< 1900^0$	3,2	—
$CaO \cdot SiO_2$	1512^0	2,92	2,90
$FeO \cdot SiO_2$	$1500—1550^0$	3,44	—
$MnO \cdot SiO_2$	$1470—1500^0$	3,58	3,36
$ZnO \cdot SiO_2$	1479^0	3,42	3,86
$2ZnO \cdot SiO_2$	1484^0	3,7	—
$SrO \cdot SiO_2$	1287^0	3,91	—
$2SrO \cdot SiO_2$	1593^0	3,84	—
$BaO \cdot SiO_2$	$1368{,}5^0$	3,77	3,74

Siliciummonocarbid (zu S. 361). Für die Dichte des Carborundums fand Richards (mit Stull, Brink und Bonnet) (Ztschr. phys. Chem. **61**, 77, 1908) $d^{20}_{20} = 3{,}20$. Die Kompressibilität ist $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ Vol./Megabar zwischen 100 und 500 Megabar, somit nur wenig größer als die des elementaren Siliciums.

Siliciummonocarbid, Literatur (zu S. 372). Das Zitat für die im Text erwähnte Arbeit von Mixter (Bildungs- und Verbrennungswärme von SiC) ist: Amer. Journ. Sc. Sill. [4], **24**, 130, 1907.

Glas.

Literatur (zu S. 394). Auf eine soeben im Verlage von Eugen Diederichs in Jena erschienene, reich illustrierte Schrift von Zschimmer, „Die Glasindustrie in Jena“, sei ganz besonders verwiesen. Die moderne wissenschaftliche Glasfabrikation und ihre Entwicklung werden daselbst eingehend und anschaulich behandelt.

Titan.

Titandioxyd (zu S. 435). Nach Messungen von Mixter (Amer. Journ. Sc. Sill. [4] **27**, 393, 1909) beträgt die molekulare Bildungswärme des amorphen Titandioxyds aus den Elementen 215,6 Cal.

Zirkon.

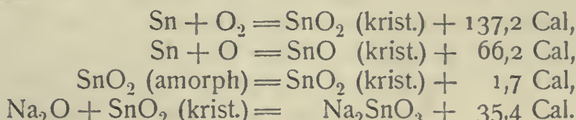
Zirkondioxyd (zu S. 505). Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Mixter 31,6 Cal pro Mol (Amer. Journ. Sc. Sill. [4] **27**, 393, 1909).

Zinn.

Zinn, Dampfdruck (zu S. 558). Auch v. Wartenberg (Ztschr. anorg. Chem. **56**, 320, 1907) beobachtete, daß der Siedepunkt des Zinns sehr

hoch liegt. Selbst bei 2130° verdampft Sn nur sehr langsam. Zinn hat also selbst 2000° über seinem Schmelzpunkt noch einen sehr kleinen Dampfdruck.

Thermochemie des Zinns. Nach Bestimmungen von Mixter (Amer. Journ. Sc. Sill. [4] **26**, 125, 1909) gelten folgende thermochemische Gleichungen:



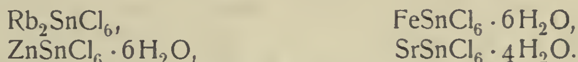
$$Sn + O_2 = SnO_2 \text{ (krist.)} + 137{,}2 \text{ Cal},$$
$$Sn + O = SnO \text{ (krist.)} + 66{,}2 \text{ Cal},$$
$$SnO_2 \text{ (amorph)} = SnO_2 \text{ (krist.)} + 1{,}7 \text{ Cal},$$
$$Na_2O + SnO_2 \text{ (krist.)} = Na_2SnO_3 + 35{,}4 \text{ Cal}.$$

Zinnchloride. Die Angabe auf S. 565, daß Stannochlorid auch als Zinnbutter bezeichnet wird, ist irrtümlich. Vielmehr bildet Stannichlorid, mit wenig H_2O erstarrt, die sogenannte Zinnbutter.

Stannosulfid (zu S. 574). Nach W. Biltz (Ztschr. anorg. Chem. **59**, 273, 1908) beginnt SnS bereits bei 870° zu schmelzen. Zwischen 870° und 1000° ist es flüssig, zwischen 1000° und 1100° wird es zäh und schließlich wieder starr und schmilzt bei ca. 1120° zum zweiten Male. Über 1100° tritt starke Sublimation ein.

Zinnsulfide und -selenide, Stannotellurid (zu S. 574 u. 598 f.). Eine zusammenfassende Darstellung seiner älteren Untersuchungen über Stannosulfid und Sulfostannate gibt Ditte in Ann. chim. phys. [8] **12**, 224, 1907. Siehe daselbst auch über Stannoselenid, Selenostannate und Stannotellurid.

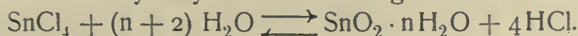
Chlorostannate (zu S. 586 f.) Außer den im Text beschriebenen Chlorostannaten stellte Biron (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 489, 1904; Ref. Chem. Centralbl. **1904**, II, 410) noch folgende Verbindungen in festem Zustande dar:



Rb_2SnCl_6, $FeSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$,
$ZnSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$, $SrSnCl_6 \cdot 4\,H_2O$.

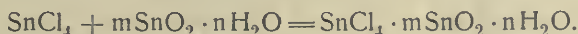
Das von Chassevant angegebene Salz $Li_2SnCl_6 \cdot 8\,H_2O$ konnte nicht gewonnen werden, hingegen ein 6-Hydrat $Li_2SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$. Verbindungen von $SnCl_4$ mit $BaCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, AgCl, $PbCl_2$, TlCl konnten nicht isoliert werden. Die Chlorostannate sind instabiler als die ihnen analog gebauten Chloroplatinate.

Bezüglich der relativen Stabilität der einzelnen Chlorostannate konnte Biron (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 933, 1904; **37**, 963, 994, 1036; Ref. Chem. Centralbl. **1905**, I, 142; **1906**, I, 735, 736, 736; vgl. auch unter „kolloide Zinnsäure" S. 895) auf Grund des hydrolytischen Verhaltens des $SnCl_4$ in Gegenwart anderer Metallchloride einen Einblick gewinnen. $SnCl_4$ erleidet in Wasser primär eine hydrolytische Zersetzung nach der Gleichung:



$$SnCl_4 + (n + 2)\, H_2O \rightleftarrows SnO_2 \cdot n\, H_2O + 4\, HCl.$$

Diese Reaktion verläuft momentan und führt zu einem Gleichgewicht, das mit steigender Verdünnung zugunsten der rechten Seite verschoben wird. Die gebildete α-Zinnsäure reagiert weiter unter Bildung sogenannter α-Oxychloride:



$$SnCl_4 + m\, SnO_2 \cdot n\, H_2O = SnCl_4 \cdot m\, SnO_2 \cdot n\, H_2O.$$

Enthält die Lösung mehr als etwa 50 Proz. $SnCl_4$, so kommt die Umsetzung hier zum Stillstand. In verdünnteren Lösungen findet jedoch erneute, diesmal aber langsame Abspaltung von HCl unter Bildung von β-Oxychloriden statt. Dieser Vorgang kann leicht mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Er verläuft um so schneller, je verdünnter die Lösungen an $SnCl_4$

sind. HCl verzögert die Hydrolyse. Metallchloride sind in stark verdünnten Lösungen ohne Einfluß. In konzentrierterer (0,25 n) hingegen wirken sie ebenfalls verzögernd. Setzt man zu 0,5 bis 0,7 n $SnCl_4$-Lösungen äquivalente Metallchloridmengen, so beobachtet man Konstanz der Hydrolysengeschwindigkeiten. Verfasser folgert, daß in diesen Lösungen die Konzentration an $SnCl_4$ durch Chlorostannatbildung herabgesetzt ist, und benutzt die Herabsetzung der Hydrolysengeschwindigkeit als Maß für die Stabilität der einzelnen Chlorostannate. Setzt man die Affinität des $SnCl_4$ zu LiCl als Einheit fest, so ergeben sich aus den Leitfähigkeitsmessungen folgende relativen Affinitätskoeffizienten k:

	LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
k	(1,00)	0,62	0,48	0,59	0,80	0,16	0,06
	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$
k	0,71	0,75	0,80	0,62	0,80	0,76	0,48

Diese Resultate finden eine recht gute Bestätigung durch einige kolorimetrische Messungen an Lösungen des Kobaltchlorostannats. Da $CoCl_2$ und $CoSnCl_6$ verschiedenes Lichtabsorptionsvermögen zeigen, kann man in Lösungen von $SnCl_4$, $CoCl_2$ und einem andern Metallchlorid die Verteilung des $SnCl_4$ zwischen den beiden anderen Chloriden kolorimetrisch ermitteln. Es ergab sich:

	LiCl	$CoCl_2$	KCl	$ZnCl_2$
k′ (photometrisch)	(1,00)	0,92	0,36	0,18
k (aus der Leitf.)	(1,00)	0,80	0,48	0,16

Rhodanatostannate. Den Chlorostannaten analoge Rhodanatostannate der Alkalien, Erdalkalien und organischer Basen sind von Weinland und Bames (Ztschr. anorg. Chem. **62**, 250, 1909) isoliert worden.

Zinnnitrid. Eine Verbindung von Zinn und Stickstoff bildet sich nach Fischer und Iliovici (Berichte **41**, 4454, 1908; **42**, 527, 1909) bei der Funken- und Lichtbogenentladung an Zinnelektroden in flüssigem Argon, wenn die Gegenwart von Stickstoff nicht völlig ausgeschlossen wird. Das N-haltige schwarze Produkt wird im Gegensatz zu fein verteiltem Zinn von kalter konzentrierter Salpetersäure nicht in weiße Metazinnsäure übergeführt.

Thorium.

Metall (zu S. 828). Nach dem Verfahren von Moissan und Hönigschmid hat auch v. Wartenberg metallisches Thorium in kristallinischer Form dargestellt; es hatte folgende Zusammensetzung:

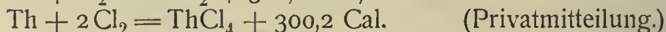
88,2 Proz. Th; 11,6 Proz. ThO_2; 0,15 Proz. C; 0,04 Proz. Na; 0,03 Proz. Si.

Die Elektrolyse wurde in einem Tiegel aus Acheson-Graphit ausgeführt. (Privatmitteilung.)

Für die Verbindungswärme mit O_2 und Cl_2 fand v. Wartenberg:

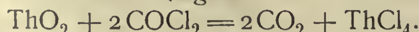


$$Th + O_2 = ThO_2 + 326{,}0 \text{ Cal},$$



$$Th + 2\,Cl_2 = ThCl_4 + 300{,}2 \text{ Cal.}$$ (Privatmitteilung.)

Thoriumchlorid (zu S. 830 f.). Einfacher als nach dem Verfahren von Matignon und Delépine erhält man das wasserfreie Thoriumchlorid nach Chauvenet (Compt. rend. **147**, 1046, 1908) durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Thorerde bei Rotglut:



$$ThO_2 + 2\,COCl_2 = 2\,CO_2 + ThCl_4.$$

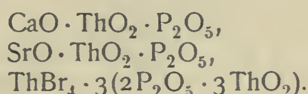
Das Hydrat $ThCl_4 \cdot 7\,H_2O$ gewinnt man durch Auflösen des wasserfreien

Chlorids in Wasser und Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbade und im Vakuum über H_2SO_4. Durch Erhitzen von $ThCl_4 \cdot 7H_2O$ auf 120—160° im trockenen HCl-Strom wurde das Oxychlorid $Th(OH)Cl_3 \cdot H_2O$ erhalten. Die Darstellung von $Th(OH)Cl_3 \cdot 11H_2O$ nach Rosenheim und Schilling gelang nicht. Ein zweites basisches Chlorid, $ThOCl_2$, entsteht beim Erhitzen von $ThCl_4 \cdot 7H_2O$ auf 250° im Cl_2-Strom. Außerdem beschreibt Chauvenet in zwei weiteren Arbeiten (Compt. rend. **148**, 1267 u. 1519, 1909) eine Reihe wasserfreier und wasserhaltiger Doppelverbindungen des Thoriumchlorids mit Alkalichloriden.

Thoriumsulfate (zu S. 838). Denham (Journ. Chem. Soc. **93**, 41, 1908; Ztschr. anorg. Chem. **57**, 378, 1908) verfolgte den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse von Thoriumsulfatlösungen durch Messung des Wasserstoffpotentials in der Lösung. Selbst nach Tagen war ein Gleichgewichtszustand nicht erreicht. Wahrscheinlich entstehen kolloide Suspensionen basischer Salze oder des Hydrates.

(Zu S. 840.) Nach Hauser und Wirth (Ztschr. anorg. Chem. **60**, 242, 1908) kommt dem basischen Sulfat nicht die Formel $ThOSO_4 \cdot 2H_2O$, sondern $ThOSO_4 \cdot H_2O$ zu.

Thoriumphosphat (zu S. 842). Colani (Compt. rend. **149**, 207, 1909) beschreibt die Darstellung von kristallisierten Doppelsalzen der Zusammensetzung:



$$CaO \cdot ThO_2 \cdot P_2O_5,$$
$$SrO \cdot ThO_2 \cdot P_2O_5,$$
$$ThBr_4 \cdot 3(2P_2O_5 \cdot 3ThO_2).$$

Berichtigungen.

Seite 53, Zeile 16 von unten, statt „Threlfall[71a])" lies „Threlfall[61a]".
„ 144, „ 9 von oben, statt „Metallverbindungen" lies „Metallsalzverbindungen".
„ 184, „ 9 von oben, statt „Holt[860d])" lies „Holt[869d])".
„ 352, in der Überschrift von Fig. 10 statt „Antennen" lies „platinierten Arrheniuselektroden".
„ 635, Zeile 17 von unten, statt „Knallgasbildung" lies „Wasserbildung aus Knallgas".

Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.